ÜBER DIE EINWIRKUNGSPRODUKTE DER PRIMÄREN AMINE AUF DIE DINITROSACYLE.

J. Böeseken.

ÜBER
DIE EINWIRKUNGSPRODUKTE DER PRIMÄREN AMINE
AUF
DIE DINITROSACYLE.

ÜBER

DIE EINWIRKUNGSPRODUKTE DER PRIMÄREN AMINE

AUF

DIE DINITROSACYLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

J. BÖESEKEN,
Technologe aus Rotterdam (Holland).

P. NOORDHOFF. — 1897. — GRONINGEN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0115

An

MEINE ELTERN

und

MEINE VERLOBTE.

Diese Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Groningen während den Jahren 1896—97 *ausgeführt.*

Es ist mir eine angenehme Pflicht Herrn Professor Dr. A. F. HOLLEMAN *für die ausserordentliche Bereitwilligkeit, womit er mich in den Stand gesetzt hat diese Arbeit anzufangen und zu vollendigen, und für die mit Rat und That geleistete Hülfe meinen wohlgemeinten Dank auszusprechen.*

Auch die Jahre, welche ich unter der ausgezeichneten Leitung meines hochverehrten Lehrers Prof. Dr. S. HOOGEWERFF *in Delft zugebracht habe, werden mir immer eine angenehme Erinnerung bleiben.*

EINLEITUNG.

Die in dieser Dissertation beschriebene Untersuchung ist eine Fortsetzung von HOLLEMAN's Untersuchungen über die Einwirkung von *Aminen* auf *Dinitrosacyle.*

Die Dinitrosacyle [1]) oder Glyoximperoxyde [2]) wurden von HOLLEMAN durch Einwirkung roter Salpetersäure (s. g. 1 , 4) auf fett-aromatische Ketone: R-CO-CH_3 (wo R das aromatische Radikal bezeichnet) oder durch Oxydation der *Isonitrosoketone:*

R-CO-CH = NOH mit Salpetersäure erhalten. Sie bildeten sich auf folgende Weise:

I. $$\begin{matrix} \text{R-CO-CH}_3 \\ \text{R-CO-CH}_3 \end{matrix} + \begin{matrix} \text{O}_2\text{NOH} \\ \text{O}_2\text{NOH} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{R-CO-C = N-O} \\ \text{R-CO-C = N-O} \end{matrix} + 4\,\text{H}_2\text{O}.$$

Keton. Salpetersäure = Dinitrosacyl.

II. $$\begin{matrix} \text{R-CO-CH = NOH} \\ \text{R-CO-CH = NOH} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} = \begin{matrix} \text{RCO-C = N-O} \\ \text{RCO-C = N-O} \end{matrix} + 2\,\text{H}_2\text{O}.$$

Isonitrosoketon. Dinitrosacyl.

Diese Struktur wurde ausser durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmung dadurch bewiesen dasz:

a. bei ihrer Erhitzung mit conc. Salzsäure als Spaltungs-

---

1) Recueil des travaux chimiques des P. B. XI 258.

2) Berichte 23, S. 1202. Journal f. Pr. Ch. (2) 41 S. 492. Berichte 26, Ref. 286.

produkte eine Säure: RCOOH (z. B. Benzoësäure, p. Toluylsäure u. s. w.), Oxalsäure und Hydroxylamin entstanden;

b. aus ihnen mit Reduktionsmitteln ein 1.4 Diketon $R\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COR$ isoliert werden konnte;

c. sie sich unter (starker Wärmeentwicklung und) Bildung benzoesäuren, respektive p. toluylsäuren Kaliums u. s. w. in koncentrierter kalilauge lösten. Die Dinitrosacyle sind schön krystallisierte, farblose Körper, werden durch Säuren nicht sehr leicht angegriffen und verpuffen bei schneller Erhitzung.

Bei der Einwirkung primärer aromatischer Amine löste sich vom Dinitrosacyl

$$\begin{matrix} R\text{-}CO\text{-}C = N\text{-}O \\ \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ R\text{-}CO\text{-}C = N\text{-}O \end{matrix} \quad (R = \text{arom. Radikal})$$

eins der Säureradikale als *substituiertes Amid* $R\text{-}CO\text{-}NHR_1$ (R_1 = arom. Radikal, phenyl, p.totyl u. s. w.), während der Rest sich mit einem zweiten Molekül Amin zu einem dunkelbraunen krystallisierten Körper kondensierte.

Da dieser Körper nicht in hinlänglich reinem Zustande gewonnen wurde, konnte die empirische Zusammensetzung nicht durch Analysen festgestellt werden.

Er ging bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei vorsichtiger Erwärmung schneller, *ohne Gewichtsverlust* in einen farblosen filzigen Körper von der Zusammensetzung

$$R\text{-}CO\text{-}C_2N_3OHR_1 \quad (R \text{ und } R_1 = \text{arom. Radikal})$$

über.

Dasz letzterer Stoff im Molekül noch eine unangegriffene Säuregruppe enthielt wurde wahrscheinlich gemacht durch:

a. das Entstehen von Benzoë (resp. p. Toluylsäure) nachdem er einige Zeit mit conc. Salzsäure zu 180° erhitzt worden war;

b. das Entstehen benzoësäurem Kaliums u. s. w. als er mit Kalilauge gekocht wurde;

c. das Entstehen von Benzanilid u. s. w. beim Erhitzen mit Anilin zu 180°.

Es bildete sich bei der Erhitzung mit Anilin ausser Benzanilid auch *sym. Diphenylharnstoff*, wenn die Kondensation zwischen Diphenyldinitrosacyl und Anilin stattgefunden hatte.

Holleman betrachtete den weiszen Körper als das direkte Kondensationsprodukt zwischen Amin und Dinitrosacyl, gab ihm daher eine der vorläufigen Formeln

$$\text{R-CO-C}_2\text{N}_3\text{OHR}_1 = \begin{array}{c}\text{R-CO-C-C-H}\\ \quad\|\quad\|\\ \quad\text{N}\;\;\text{N}\\ \quad|\quad\;|\\ \quad\text{O-NR}_1\end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c}\text{RCO-C-C-H}\\ \quad\|\quad\|\\ \quad\text{N}\;\;\text{N}\\ \quad|\quad\;|\\ \text{R}_1\text{N-O}\end{array}$$

und sprach die Vermutung aus dasz der erst entstandene braune Körper mit diesem weiszen isomer sei. War dies der Fall so war z. B. die Einwirkung von Anilin auf Diphenyldinitrosacyl auf folgende Weise vor sich gegangen:

$$\begin{array}{l}\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-C-C-CO-C}_6\text{H}_5\\ \qquad\|\quad\|\\ \qquad\text{N}\;\;\text{N}\\ \qquad|\quad\;|\\ \qquad\text{O-O}\end{array} + 2\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 =$$

Diphenyldinitrosacyl + Anilin

$$= \underset{\text{Benzanilid}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-O-NHC}_6\text{H}_5} + \underset{\begin{array}{l}\text{Brauner Körper}\\ \text{isomer mit dem}\\ \text{weiszen: } \text{C}_6\text{H}_5\text{CO-C}_2\text{N}_3\text{OH-C}_6\text{H}_5.\end{array}}{\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2} + \text{H}_2\text{O}.$$

ALLGEMEINER TEIL.

KAPITEL I.

DIE FARBIGEN PRODUKTE $S'N_3C_2OHR$ [1]).

I.

Als Prof. Dr. HOLLEMAN mir die weitere Untersuchung des Verlaufs dieser Einwirkung gütigst überlassen hatte, war also meine erste Pflicht zu versuchen die dunkelfarbigen Verbindungen in reinem Zustande zu erhalten, was mir in den meisten Fällen auch gelungen ist (S. 19—35). Aus den Analysen ergab sich nun, dasz sie wirklich mit den weiszen Körpern, die daraus ohne Gewichtsveränderung entstehen konnten, isomer waren. Folglich verläuft die Reaktion zwischen Aminen und Dinitrosacylen folgender Gleichung gemäsz:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO\text{-}C\text{=}C\text{-}COC_6H_5 \\ \qquad\quad \| \quad \| \\ \qquad\quad N \; N \\ \qquad\quad | \quad | \\ \qquad\quad O\text{-}O \end{array} + 2NH_2C_6H_5 = C_6H_5NHCOC_6H_5 + C_{15}H_{11}N_3O_2 + H_2O$$

Diphenyldinitrosacyl + 2 *Anilin* = *Benzanilid* + *Brauner Stoff*

[1]) S' = Säureradikal.

und ist der Umsatz der farbigen Verbindungen in die weiszen ein intermolekülärer.

Die Kondensation der Nitrosacyle mit den Aminen wurde ferner studiert an den folgenden Stoffkombinationen:

Diphenyldinitrosacyl und Xylidin ($NH_2 = 1,2,4$) α- und β-Naphtylamin, Benzylamin, Isobutilamin, Ammoniak, Phenylhydrazin, m. Nitroanilin, p. Amidophenol, Sulfanilsäure, Harnstoff, Diisobutilamin und Pyridin.

Di-p-tolyldinitrosacyl mit Ammoniak, Anilin, p. Toluidin, Xylidin (1 . 2 . 4), Benzylamin und Phenylhydrazin.

Di-p-anisyldinitrosacyl mit Ammoniak, p. Toluidin, Benzylamin und Phenylhydrazin (S. 19—35).

Aus dem Verlaufe der Reaktion bei diesen verschiedenen Einwirkungsprodukten sind in betreff des Reaktionsvermögens der Amine folgende allgemeine Regeln zu entnehmen:

1stens Es findet nur zwischen Nitrosacylen und *primären* Aminen Einwirkung statt; Pyridin, Monomethylanilin und Diisobutilamin bleiben völlig unangegriffen [1]).

2ens Saure Gruppen im Benzolkerne des Anilins verhindern die Reaktion ganz oder lassen sie nicht glatt verlaufen: Sulfanilsäure und m. Nitroanilin wirken nicht auf das Nitrosacyl ein, während durch die Einwirkung von p. Amidophenol und die beiden Naphtylamine amorphe Massen entstehen; auch Harnstoff greift das Nitrosacyl nicht an (S. 27).

3ens Eine in Bezug auf das Amidoradikal des Anilins *ortho* ständige Gruppe erschwert die Kondensation: m. Xylidin ($NH_2 = 1 . 2 . 4$) wirkt nur langsam und unvollständig ein.

4ens Die Reaktion ist desto energischer je grösser die Basisität des Amins ist. Mit Benzylamin ist sie heftiger als mit Phenylhydrazin und mit diesem heftiger als mit Anilin.

---

[1]) Das Diphenyldinitrosacyl kann ausgezeichnet benutzt werden sekundäre und tertiäre Amine von begleitendem primärem zu reinigen, oder auszumachen, ob ein gegebenes Amin primär ist oder nicht. (S. 36—37).

II.

UEBER DEN VERLAUF DER REAKTION ZWISCHEN PRIMÄREN AMINEN UND DINITROSACYLEN.

Wenn das Amin und das Dinitrosacyl rein sind und besonders wenn keine freie Essigsäure vorhanden ist, zeigt sich, dasz die dunkle Verbindung nicht das primäre Einwirkungsprodukt ist, sondern erst secundär entsteht.

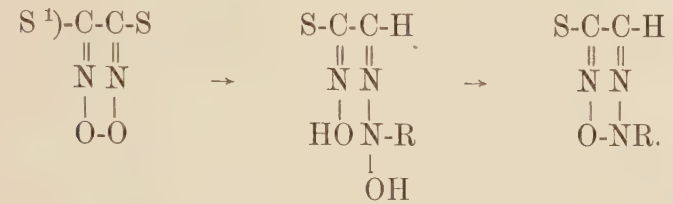
Nach Entfernung (bei gewöhnlicher Temperatur) von Säureamid und Auflösungsmittel, behält man nämlich eine helle, zähe Flüssigkeit übrig, die erst in Berührung mit Säuren, besonders mit Eisessig in die braunen Nadeln übergeht.

Mein erster Gedanke war, dasz hier das *monophenyl*dinitrosacyl $C_6H_5CO\text{-}C_2N_2O_2H$, wenn von Diphenyl-dinitrosacyl und Anilin ausgegangen wird, vorlag. Es zeigte zich aber, dasz dem nicht so war, denn wenn man das Uebermass beigefügten Anilins entfernte, durch Auflösung der zähen Flüssigkeit in wässeriger Kalilauge und ausschütteln mit Aether, gab diese alkalische Lösung nach Hinzufügung von Eisessig im Uebermasz, nach einiger Zeit wieder die braunen Nadeln; der Anilinrest muszte also auch schon im primären farblosen Produkt vorhanden gewesen sein.

Die alkalische Lösung reducierte ammoniakale Silberlösung, gab, nach Neutralisation, mit Fehling' schem Reactiv, einen fahlgrünen Niederschlag, mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung. Das in Kali lösliche Produkt hatte also einigermaszen den Charakter eines *Oxims* oder *Amidoxims*.

Bei der Kombination von Di-p-tolyldinitrosacyl mit p. Toluidin habe ich dieses primäre Einwirkungsprodukt in reinem Zustande gewinnen können und da zeigte sich, dasz die Analyse mit der Formel $CH_3C_6H_4CO\text{-}C_2N_3O_2H_3.C_6H_4CH_3$ d. h. mit der des braunen Körpers + einem Molekül Wasser übereinstimmte. Die Bildung der braunen krystallisierten

Verbindungen ist vermutlich durch folgendes Schema vorzustellen:



Nitrosacyl. Primäres Einwirkungsprodukt. Dunkelfarbiges Produkt.

III.

Um nähere Punkte zur Bestätigung dieser Auffassung zu finden, wurden die aus Di-p-tolyldinitrosacyl und p. Toluidin gewonnenen braunen Nadeln einer detaillierteren Untersuchung unterzogen, denn es zeigte sich, dasz diese zur Untersuchung geeigneter waren als ihre Analoge. Zur Vermeidung langatmiger Umschreibungen wünsche ich schon hier für den Ring

den Namen *Isotriazoxol* einzuführen.

I. Dazu wurde das *p. Toluyl-p-tolylisotriazoxol* der Einwirkung verschiedener Reduktionsmittel unterworfen. In essigsaurer Lösung 1^{ens} mit Zinnchlorür, 2^{ens} mit Zinkstaub, in alkalischen Lösung, 3^{ens} Zinnchlorür und 4^{ens} in alkoholischer Lösung mit Natrium.

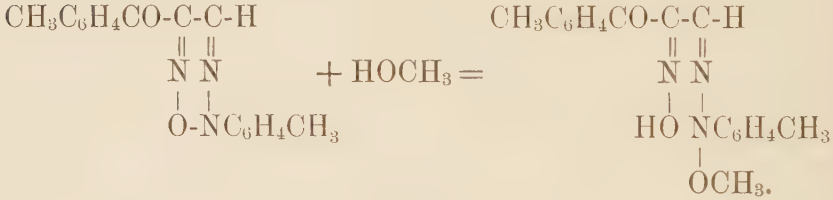
Bei der Anwendung der ersten zwei Methoden fand ein teilweiser Umsatz ins weisze Isomer statt; ferner entstanden *Ammonia*, *Methylamin* und *p. Toluidin*, nach deren Entfernung noch *p. Toluylsäure* nachgewiesen werden konnte.

[1]) S = Saureradikal.

Weder Blausäure noch p. Tolylhydrazin entstanden in nachweisbaren Quanta (s. S. 37—39).

Bei der Reduktion in alkalischer Lösung entstand weder das Isomer, noch Methylamin, wohl ein wenig *Oxalsäure*. Der alkoholischen Lösung zugefügtes Natrium wirkte nicht reducierend; es entstand ein farbloses Additionsprodukt von Natriumalkoholat, worin mit Hilfe von Kohlendioxyd Wasserstoff an die Stelle des Metalls zu setzen ist —. Diese Körper geben sehr leicht unter dem Einflusz von Säuren, Alkohol ab, und geben dann die braunen *Isotriazoxal-verbindungen* zurück. Dieses Additionsprodukt wurde bei p. Toluyl-p. tolyl-isotriazoxol mit Methylalkohol thatsächlich erhalten und analysiert; die der anderen Kombinationen waren zu unstabiel um rein ausgeschieden zu werden.

Wir können diese Addition auffassen wie folgt:



Sie sind also mit den Wasseradditionsprodukten, die Seite 6 und 7 erwähnt wurden ganz analog.

II. Die *Isotriazoxale* sind ziemlich unbeständige Körper; um zu versuchen aus ihnen stabilere Derivate zu gewinnen wurde beim *p. Toluyl-p. tolylisotriazoxol* untersucht, ob daraus ein Benzoyl- oder Acetylderivat gebildet werden könne. Mit *Benzoylchlorid* war keine Einwirkung zu constatieren; bei Erwärmung mit *Acetylchlorid* erfolgte ein Übergang ins weisze Isomer. Mit *Essigsäureanhydrid* und etwas Natriumacetat gekocht zersetzte sich das Isotriazoxol vollständig, wobei *p. Toluylsäure*, *Oxalsäure*, *p. Acettoluid* und *Ammonia* nachgewiesen werden konnten.

III. Das *Isotriazoxol* bei gewöhnlicher Temperatur mit stark alkalischer 4 % Kaliumpermanganatlösung geschüttelt wurde zu *p. Toluylsäure* und *Oxalsäure* oxydirt. Der ausgeschiedene Braunstein war schwarz gefärbt und harzähnlich, wahrscheinlich durch Oxydationsprodukte von p. Toluidin, denn dies konnte nicht wiedergefunden werden.

Aus der Entstehung von *Oxalsäure* darf geschlossen werden dasz in den Isotriazoxolverbindungen die Kohlenstoff-atome der Gruppe C_2N_3O noch aneinandergebunden sind, wie sie es im Dinitrosacyl waren; die angenommene Formel (Seite 7) giebt dies an.

Das Auftreten von Methylamin bei der Reduktion in saurer Lösung (S. 7) scheint dem zu widersprechen aber in diesen Fällen ist auch das farblose Isomer entstanden, und hat also die Reaktion einen weniger einfachen Charakter.

IV. *p. Toluyl p. tolylisotriazoxol* wird bei Erhitzung mit starker wässeriger Kalilauge entfärbt. Es entstehen:

a. Orangegelbe Rhomboëder in sehr geringer Menge, die unlöslich zurückblieben. — Nach wiederholtem Umkrystallisieren enthielten sie weniger als 2 % Sauerstoff, so dasz das reine Produkt vermutlich frei von Sauerstoff ist. Der Rest wird gelöst.

b. Aus dieser alkalischen Lösung wurde durch Sättigung mit Kohlendioxyd ein mit dem Oxim von Seite 6 identisches Produkt gewonnen; unter dem Einflus des Alkalis wird der Isotriazoxolring also geöffnet:

$$C_{17}H_{15}N_3O_2 + H_2O = C_{17}H_{17}N_3O_3.$$

und das erste Einwirkungsprodukt von p. Toluidin auf das Nitrosacyl gewonnen. Dies wurde durch Ausschütteln mit Aether entfernt.

c. Aus der nun zurückbleibenden Flüssigkeit wurde mit verdünnter Salzsäure p. Toluylsäure ausgeschieden. Also war auch eine weitere Zersetzung eingetreten.

KAPITEL II.

DIE WEISZEN VERBINDUNGEN $S\text{-}C_2N_3OHR$.

I.

Wie oben bemerkt worden, hatte HOLLEMAN aus den farbigen Isotriazoxal-derivaten durch Erhitzung zu Temperaturen ein wenig unter 100° schon einige der weiszen Isomere gemacht und wahrgenommen, dasz dieser Uebergang auch schon bei gewöhnlicher Temperatur stattfand, obwohl dann sehr langsam.

Nun zeigte es sich mir, dasz die farbigen Produkte, wenn sie vollkommen rein waren, selbst bei Sommertemperaturen und im starken Tageslicht Monate lang unverändert bewahrt bleiben konnten und dasz die Zersetzung erst bei etwa 50° anfing, während die weiszen Isomeren, meistens filzichte Stoffe, auch dann noch bei weitem nicht quantitativ gewonnen wurden. Im Gegenteil, in den meisten Fällen selbst wenn keine Verpuffung stattfand verwandelte sich die Isotriazoxal-verbindung in eine gelbe amorphe Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Nur bei Erhitzung mit einem Auflösungsmittel, sei es absoluter Alkohol oder Eisessig, verlief die Reaktion in der erwünschten Richtung; eine teilweise Verharzung fand aber immer statt, warscheinlich durch den (wie sich später zeigte) komplexen Charakter des intramolecülären Umsatzes.

II.

Diese filzichten Produkte, die ich *Triazoxolverbindungen* nenne, unterscheiden sich nun[1]) durch grosze Stabilität und dadurch, dasz sie sich in den meisten Solventien schwer auflösten, von ihren Isomeren. Dies zeigte sich so:

[1]) Sehe auch Recueil XI, Seite 266.

Durch Chromsäure wird das *p. Toluyl-p.-tolyltriazoxol*, das, weil es verhältnismäszig leicht bereitet werden kann, zum Gegenstand einer genaueren Untersuchung erwählt wurde (Seite 29) erst bei hoher Temperatur unter totaler Verbrennung angegriffen, sowohl in schwefelsäurer als in essigsäurer Lösung.

Zinnchlorür in essigsäurer Lösung, wirkt selbst nachdem es damit stundenlang gekocht hat, nicht ein. Mit starker Salzsäure konnte es ohne Zersetzung bis zu 180° erhitzt werden [1]). Mit höchst konzentriertem alkoholischem Ammonia fing die Einwirkung erst über 150° an.

Endlich hatte Holleman gefunden, dasz durch langes Kochen mit Anilin das *Benzoyl-phenyl-triazoxol* (also auch erst bei einer Temperatur von 180°) sich zersetzte und dann ausser *Benzanilid* auch *s. Diphenyl-harnstoff* lieferte. Oxalsäure wurde unter den Zersetzungsproducten nie gefunden.

III.

Um zu sehen, ob durch Entfernung des p. Toluylsäurerestes auch ein Körper gewonnen werden könne, der durch seine Eigenschaften einen Einblick in die Struktur des filzichten Stoffes gewähren könne, wurde mit Übermasz konzentrirter Kalilauge (1 à 2) erhitzt, worin sich alles auflöste. Bei der Abkühlung krystallisierten schöne Blätterchen aus, die von der daran hangenden Lauge befreit wurden. Sie enthielten *Kalium* und *Stickstoff*. Aus ihrer wässerigen Lösung konnte mit Kohlendioxyd kein oximähnlicher Körper, wie er bei den *Iso*triazoxalverbindungen auf analoge Weise entstand, präcipitiert werden. Durch verdünnte Salzsäure entstand aber ein krystallinischer Stoff, der nach wiederholtem Umkrystallisieren stickstoff-frei war und den Schmelz-

---

1) Holleman spricht beim Benzoylphenyltriazoxol von einer bei 140° anfangen den Zersetzung. Recueil XI. 266.

punkt 181° zeigte, also *p. Toluylsäure* war. Das vorhin Mitgeteilte berechtigte zur Vermutung, dasz bei der Behandlung mit starker Lauge eine Mischung von Kaliumsalzen resultierte, woraus beim Sauermachen ausser p. Toluylsäure eine stickstoffhaltige Verbindung präcipitiere, welche entweder äusserst leicht aufzulösen sei, oder sich bei Umkrystallation zersetzt.

Es zeigte sich dasz letzteres der Fall war, denn bei der Erwärmung mit verdünnter Essigsäure war Gasentwicklung wahrzunehmen und beim Wiederalkalischmachen entstand eine Trübung von p. Toluidin.

Versucht wurde also die Kaliumsalze von einander zu trennen, was durch Digerieren mit absolutem Alkohol gelang.

p. Toluylsäures Kalium ist darin leicht aufzulösen. Nach Entfernung desselben blieben fettglänzende Blättchen zurück, welche den für $KC_2N_3OH.C_6H_4CH_3$ berechneten Kalium- und Stickstoffgehalt enthielten. Es ist also das Kaliumsalz des freien *p. Tolyltriazoxols.* Dies konnte wohl durch verdünnte Salzsäure darausgeschieden, aber durch Umkrystallisieren nicht gereinigt werden [1]), denn eine quantitative Untersuchung lehrte, dasz es sich dabei grösztenteils zersetzte. Durch kochen mit verdünnten Säuren zerfiel nämlich das Molekül unter Aufnahme von Wasser glatt in *Kohlendioxyd*, *Cyanamid* und *p. Toluidin.*

[1]) Die Reindarstellung u. s. w. s. experimenteller Teil.

KAPITEL III.

KONKLUSIONEN.

I.

Resumieren wir nun was zur Bestimmung der Struktur der Isotriazoxole und Triazoxole von Interesse ist.

Die Erhitzung mit Kalilauge ist also ein Mittel die p. Toluylgruppe (überhaupt also das aromatische Säureradikal) vom Triazoxol-Molekül abzuspalten ohne den Rest anzugreifen.

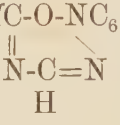
Im beschriebenen Fall findet die Reaktion folgender Gleichung gemäsz statt:

$$CH_3C_6H_4CO\text{-}C_2N_3OH.C_6H_4CH_3 + 2KOH =$$
$$CH_3C_6H_4COOK + KC_2N_3OHC_6H_4CH_3 + H_2O.$$

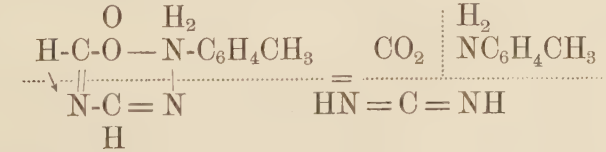
p. Toluylsaureskalium + p. Tolyltriazoxolkalium.

Das aus dem p. Tolyltriazoxolkalium mit Salzsäure erhaltene freie *p. Tolyltriazoxol* $= HC_2N_3OHC_6H_4CH_3$ hat ziemlich stark saure Eigenschaften (färbt Lackmuss, treibt Kohlensäure aus den Karbonaten) und *zersetzt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren ganz in Kohlendioxyd, p. Toluidin und Cyanamid.*

Diese Eigenschaften werden durch die Struktur:



erklärt. Das Wasserstoffatom neben die carbonylgruppe ist durch Metalle zu versetzen und die durch kochen mit verdünnten Säuren verursachte Zersetzung, welche unter Wasseraufnahme stattfindet, kann am besten durch:



dargestellt werden.

Da nun die filzichten Produkte, aus denen diese Säuren durch Ausscheidung einer *sauren* Gruppe entstanden sind, einen völlig *neutralen* Charakter haben, müssen wir annehmen dasz das Acylradikal mit dem Kohlenstoffatom, das sich dem acidificierenden Sauerstoffatom zunächst befindet, verbunden ist, so dasz z. B. dem *p. Toluyl- p. tolyltriazoxol* die Struktur:

$$CH_3C_6H_4CO\text{-}C(=N\text{-}H)\text{-}O\text{-}N\text{-}C_6H_4CH_3$$

zuzuschreiben ist.

Aus den im Obigen beschriebenen Wahrnehmungen in Bezug auf die *Isotriazoxol* und *Triazoxolderivate* ergibt sich, dasz während die Ersteren bei einigen Spaltungen *Oxalsäure* liefern (Kette von zwei C. atomen) bei den Letztern diese Säure nicht mehr als Zersetzungsprodukt vorgefunden wurde, dagegen dabei *Cyanamid* auftrat. Dies macht es in hohem Grade wahrscheinlich, dasz der intramolekulare Umsatz unter Lösung dieser Kette -C-C- zustande gekommen ist.

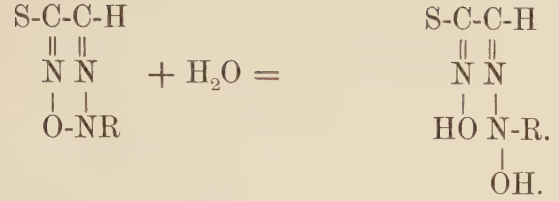
In Beckmanns' Umsatz findet man eine analoge Reaktion: es lag also auf der Hand, diese auch hier vorauszusetzen.

Nun verläuft die beschriebene Reaktion besonders dann gut, wenn ein Auflösungsmittel vorhanden ist, und wenn man in Betracht zieht, dasz Additionsprodukte der braunen Verbindungen mit Wasser und Methylalkohol von der Natur der Oxime sind ausgeschieden worden, ist also folgende Auffassung die plausibelste:

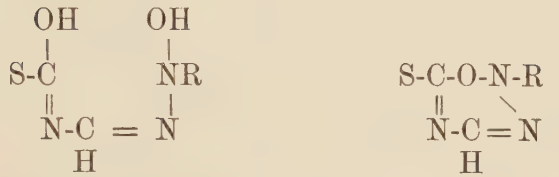
1ens Aufnahme von Wasser, Öffnung des Isotriazoxolringes und Bildung eines Oxims.

2ens Beckmanns' Umlagerung.

3ens Wiederabspaltung von Wasser und unter Schliessung des Ringes Übergang ins filzichte Triazoxolderivat auf folgende Weise:



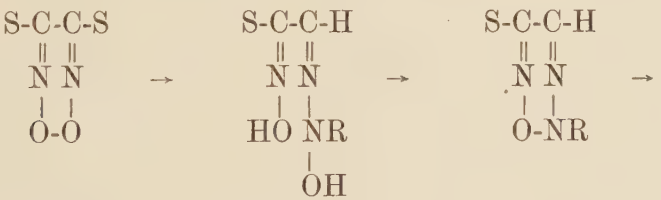
Isotriazoxol → *Oxim*



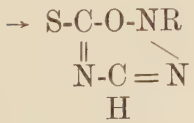
Beckmanns' Umlagerung → *Triazoxol.*

Bei dieser Auffassung wird angenommen, dasz in den *Iso*triazoxolderivaten der ursprüngliche Sechsring der Dinitrosacyle vorhanden ist, worin blosz ein Atom Stickstoff an die Stelle eines der Sauerstoffatome gesetzt worden. Dies ist ausser durch die Entstehung von *Oxalsäure* auch dadurch wahrscheinlich, dasz diese braunen Verbindungen sehr leicht bei Temperaturen unter 40° gebildet wurden.

Resumieren wir schlieszlich den ganzen Verlauf des oben beschriebenen Umsatzes, so bekommen wir:



Dinitrosacyl. *Hydroisotriazoxol.* *Isotriazoxol.*



Triazoxol.

Es ist nun viel besser einzusehen, dasz durch Erhitzung

mit Anilin aus Benzoyl-phenyl-triazoxol $C_6H_5CO\text{-}\underset{\underset{\displaystyle N\text{-}C=N}{\|}}{C}\text{-}O\text{-}NC_6H_5$ sym. Diphenylharnstoff entstehen kann. [1])

Die Methylaminentwicklung bei der Reduktion des p. Toluyl-p. tolyl-isotriazoxols (S. 37—38) in saurer Lösung erklärt sich durch das intermediäre Entstehen von Cyanamid, das unter den Umständen des Experiments in Ammoniak und Methylamin übergeht. Der Cyanamidbildung geht natürlich eine teilweise Umlagerung in das Triazoxol und Abspaltung der Säuregruppe voran.

---

1) S. Seite 11 u. Recueil, XI S. 266.

EXPERIMENTELLER TEIL.

KAPITEL I.

DAS GEWINNEN DER DINITROSACYLE.

Für diese Untersuchung waren grössere Mengen der Dinitrosacyle nötig; um sie zu bereiten muszten einige fett-aromatische Ketone gemacht werden, da sie aus diesen durch Einwirkung von Salpetersäure entstehen. Dies geschah durch die FRIEDEL-CRAFT'sche Synthese.

Um schnell einige Hundert Gramme *Aluminiumchlorid* in äuszerst schönem Zustande zu gewinnen wurde die Methode STOCKHAUSEN-GATTERMANN [1]) mit der Änderung befolgt, dasz die Erhitzung des gereinigten Aluminiumgrieses in Porzellanröhren stattfand. Da diese unschmelzbar sind, brauchte die Temperatur nicht so ängstlich überwacht zu werden und konnte leicht $^1/_2$ KG in sechs Stunden gewonnen werden; überdies konnten fortwährend dieselben Röhren benutzt werden. Es ist zu empfehlen den Recepienten aus einer Metallbüchse verfertigen zu lassen, die aus zwei Hälften besteht, da aus gläsernen Retorten das harte krystallisierte Aluminiumchlorid nicht zu entfernen ist, ohne sie zu brechen.

1) Berichte XXV, Pag. 3160.

Die Ketone entstanden in fast theoretischem Rendement, indem dafür Sorge getragen wurde, dasz dieses frisch bereitete Aluminiumchlorid stets in Übermasz vorhanden blieb und die Reaktion nicht länger als $1^1/_2$ Stunden währte [1]).

Hier ist die Vorschrift zur Bereitung der Ketone (z. B. des p. Tolyl-methylketons):

Zu 100 Gramm grobkörnigem, mit Schwefelkohlenstoff überschichtetem Aluminiumchlorid, wurde unter wiederholtem Schütteln eine Mischung von 50 Gramm *Toluol* und 75 Gramm *Acetylchlorid* getröpfelt; der Schwefelkohlenstoff gerät dadurch in starkes Kochen. Durch Regelung des Hinzutröpfelns sorgt man dafür, dasz dies der Fall bleibt. Nachdem alles hinzugefügt worden, lässt man die sich noch entwickelnde Salzsäure entweichen und gieszt die Reaktionsmasse auf Eis. Die Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff setzt sich als ein schweres Öl am Boden ab. Nach Abgieszen der oberen wässerigen Flüssigkeit, und waschen mit verdünnter Pottasche wird die Lösung durch Calciumchlorid getrocknet. Der Schwefelkohlenstoff wird aus einem Wasserbade abdestilliert und der Rest in vacuo fraktioniert. Es wurden dann 60-66 Gramm vollkommen reines p-Tolyl-methylketon gewonnen.

Auf dieselbe Weise wurden *p-Anisyl-methylketon* und *p-Phenetyl-methyl-keton* in ausgezeichneter Ausbeute gewonnen. Das Reaktionsprodukt war immer farblos und asymmetrisches *Di-p-totyl-aethyleen* und Homologe, von GATTERMANN [2]) dabei als Nebenprodukte erhalten, entstanden nicht oder nur in verschwindender Quantität.

Die Ketone waren nach einmaliger Rektifikation in vacuo rein.

p Tolylmethylketon siedet bei 21^{mm} bei 100^0
bei 12^{mm} bei 94^0;

---

[1]) Dieses letztere nach freundlicher Mitteilung des Herrn HEMMES, Lehrer an der »Hoogere burgerschool" in Veendam.

[2]) Berichte XXII, S. 1129.

p Anisyl-methylketon aus Eisessig
umkrystallisiert schmolz bei 36°;
p Phenetyl-methylketon schmolz bei 39°.

Bei der Bereitung der Dinitrosacyle wurden HOLLEMAN's Angaben [1]) befolgt und auch dieselbe Erscheinungen wahrgenommen. So entstand bei der Einwirkung von rother Salpetersäure (1,4) aufs Acetophenon immer das schon von ihm beschriebene, isomere, schwerlösliche Nebenprodukt, aber wenn die Reaktion nicht sehr heftig gewesen war, in geringer Quantität.

Bei *Di-p-anisyl-dinitrosacyl* u. s. w. wurde etwas Derartiges nicht wahrgenommen. Quantitativ verlief der Prozess nie (noch am meisten beim *Di-p-tolyl-dinitrosacyl*, wobei aus 100 Gramm Keton ungefähr 100 Gramm Dinitrosacyl gewonnen wurde). Dies musz vermutlich der Bildung zähflüssiger Nebenprodukte zugeschrieben werden, welche die Krystallisation der Dinitrosacyle erschwerten.

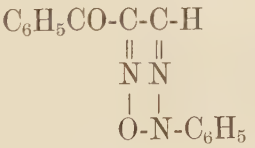
KAPITEL II.

DIE FARBIGEN PRODUKTE.

Isotriazoxole.

SC_2N_3OHR [2]).

BENZOYL-PHENYL-ISOTRIAZOXOL.



1) Recueil XI, S. 259. Berichte 26, Ref. 286.
2) S = Arom. Säureradikal. R = einwertiges Alkyl.

5 Gramm Diphenyldinitrosacyl wurde mit 5 Gramm Anilin und 25 ccm Aether zwei Stunden lang gekocht [1]; es setzte sich *Benzanilid* ab [2]. Die aetherische Lösung wurde an der Pumpe abgesogen, der Aether abdestilliert und die zurückbleibende gelbe, zähe Flüssigkeit liesz ich mit 25 ccm Eisessig vierundzwanzig Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Es hatten sich lange, dunkelbraune Nadeln gebildet, die mit Essigaether gewaschen wurden.

0,2570 Gr. Substanz gaben 0,6440 CO_2 und 0,1018 H_2O
0,1684 „ „ „ 22,0 ccm N bei 773^{mm} und 12°.

Gef.	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_2$
C = 68,3	C = 68,0
H = 4,4	H = 4,2
N = 15,8	N = 15,8.

Zur Verifikation von Holleman's Angabe [3], dasz dieser Körper durch Einwirkung von *zwei* Molekülen Anilin auf *ein* Molekül Dinitrosacyl entstehe, wurden ein Molekül Diphenyldinitrosacyl (10 Gramm) mit 25 ccm Aether und ein Molekül Anilin (3.2 Gr.) an aufsteigendem Kühler erwärmt. — Wenn das Anilin ganz verbraucht worden wäre zur Bildung des Benzanilids, so hätte sich 6½ Gramm bilden müssen; es konnte nur 3 Gr. isoliert werden. Wenn die aetherische Flüssigkeit eingedampft wird, scheidet sich bei der Aussaat eines Krystalls eine grosze Menge (4½ Gr.) Diphenyldinitrosacyl ab, sodasz aus diesem Experiment sich ergab, dasz nur die Hälfte des Dinitrosacyls angegriffen worden und also *zwei* Moleküle Anilin erforderlich sind, die Reaktion vollständig stattfinden zu lassen: die freie Verbindung $C_6H_5CO\text{-}C_2N_2O_2\text{-}H$ entsteht auf diese Weise nicht.

Es zeigte sich, dasz die braunen Nadeln *nicht* das *erste*

[1] Recueil XI, S. 261.
[2] Recueil XI, S. 261.
[3] Seite 1.

Einwirkungsprodukt von Anilin auf Dinitrosacyl waren, denn es blieb nach Abfiltrierung von dem Benzanilid und Vertreibung des Aethers eine hellgelbe, zähe Flüssigkeit übrig, die mit wasserfreier Oxalsäure in alkoholischer Lösung von Anilin befreit wurde. Es entstand ein dicker Brei von oxalsaurem Anilin. Das Übermasz von Oxalsäure wurde durch alkoholischen Ammoniak weggenommen, danach an der Pumpe abgesogen. Die hellgelbe, zähe Flüssigkeit geht spontan in die braunen Nadeln über, denn aus der alkoholischen Flüssigkeit setzten sie sich nach einigen Stunden ab, mit dem *Isotriazoxol* identisch. Sie zersetzen sich z. B. in demselben Bade erhitzt bei 97°.

0,1384 Gr. Substanz gaben 18,6 ccm. N bei 771 mm. und 14°

Gef.	Ber. für $C_{15}H_{11}N_3O_2$
16,05	15,8.

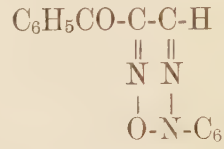
Als zweite Methode das Anilin aus obengenannter gelber, zäher Flüssigkeit zu entfernen wurde schütteln in aetherischer Lösung mit äuszerst verdünnter Salzsäure angewandt. Die aetherische Schicht wurde abgehoben und nach Hinzufügung eines Tropfens Ammoniak in vacuo eingedampft. Auch hier fand spontane Bildung der braunen Nadeln statt, denn die Masse wurde immer dunkler, und nach einiger Zeit war eine grosze Menge des schön krystallisierten Isotriazoxols entstanden.

Das erste Einwirkungsprodukt löst sich in Kalilauge leicht auf. Das Übermasz Anilin konnte also hier durch Ausschütteln mit Aether entfernt werden. Die alkalische Lösung hat einigermaszen Amidoxim-eigenschaften: sie reduciert ammoniakale Silberlösung nach wenigen Minuten; gibt, nach Neutralisierung mit Fehling einen fahlgrünen Niederschlag und mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung. Aber nach einiger Zeit verharzte sie, sodasz mir hier nicht gelungen ist, das primäre Einwirkingsprodukt zu gewinnen. Ich verweise auf

die Bildung des p. Toluyl- p. tolyl-isotriazoxols, wo mir die Isolierung des Oxims wohl gelungen ist.

Beim Ansäuern entstanden besonders bei gelinder Erwärmung die braunen Nadeln des Isotriazoxols.

BENZOYL-p.-TOLYL-ISOTRIAZOXOL.



5 Gr. Diphenyldinitrosacyl wurden mit 5 Gr. p. Toluidin wie oben behandelt. Das *Benzoyl-p.-toluid* scheidet sich nach der Aussaat eines Krystalls aus. Nach Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol unter Hinzufügung von etwas Knochenkohle schmolz es bei 160°.

Das Isotriazoxol wurde auf dieselbe Weise wie oben rein gewonnen, war etwas heller als das vorige und fing im Capillarrohr neben diesem erhitzt bei einer um 6° höhern Temperatur sich zu zersetzen an. Übrigens schöne, dunkelbraune Nadeln, die nicht ohne Zersetzung umzukrystallisieren waren. Auch hier ist als erstes Einwirkungsprodukt eine farblose Verbindung entstanden, die ammon. Silberlösung reducierte u. s. w.

Analyse des braunen Stoffes:

0,2523 Gr. Substanz gaben 0,6346 Gr. CO_2 und 0,1099 Gr. H_2O.
0,1591 „ „ „ 20,6 ccm. N bei 753 mm. und 17°.

Gef.	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$
C = 68,6	C = 68,8
H = 4,8	H = 4,7
N = 14,9	N = 15,0.

Das Homolog aus Diphenyldinitrosacyl und Xylidin (NH_2 = 1,2,4) habe ich trotz vielen Versuchen nicht in reinem Zustande gewinnen können; die Einwirkung der genannten

Komponenten in aetherischer Lösung musste hier länger fortgesetzt werden; dadurch setzt sich zwischen dem *Benzoyl-m-Xylid* (Spt. = 192°) schon ein Teil der dunkeln Verbindung ab. Dazu war der Körper instabil und nach einem Monat war er in eine hellfarbige amorphe Masse übergegangen.

Analyse:

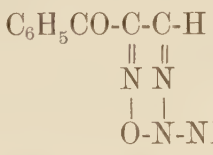
0,2545 Gr. Substanz gaben 0,6444 CO_2 und 0,1228 H_2O.
0,1774 „ „ „ 21,2 ccm. N bei 776 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$
C = 69,0	C = 69,6
H = 5,3	H = 5,1
N = 14,4	N = 14,3.

Nach Umkrystallisation aus Methylalkohol wurde gefunden: C = 68,2, sodasz es daraus nicht in reinerem Zustande gewonnen wurde.

5 Gramm Diphenyldinitrosacyl wurden wie oben respective mit α- und β Naphtylamin behandelt. Die Einwirkung verlief unter vollständiger Verschmierung; aus dem gewonnenen Produkt war nichts zu isolieren.

BENZOYL-ISOTRIAZOXOL-ANILID.



5 Gr. Diphenyldinitrosacyl und 5 Gr. Phenylhydrazin wurden wie oben behandelt. Beim Zusammenfügen in aetherischer Lösung ist deutlich Wärme-entwicklung wahrzunehmen. Vom gebildeten *Benzoylphenylhydrazid* (Spt = 166°) wurde an der Pumpe abgesogen, der Aether abgedampft; der Rest blieb mit 25 ccm. Eisessig 24 Stunden stehen. Es setzten sich sehr schöne orangerote Nadeln ab, die sich bei 75° explosiv zersetzten; an der Luft verwitterten sie zu einem gelben

Pulver, das aus Methylalkohol zu kleinen hellgelben Nädelchen umkrystallisiert werden konnte, die sich unter starker Gasentwicklung bei 65° zersetzten.

Analyse der orangeroten Nadeln:

0,2245 Gr. Substanz gaben 0,4910 CO_2 und 0,1012 Gr. H_2O
0,1371 „ „ „ 20,3 ccm. N bei 21° und 757 mm.

Gef.	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_2.CH_3COOH$.
C = 59,6	C = 60,0
H = 5,0	H = 4,7
N = 16,8	N = 16,5.

Die Analyse deutet also auf ein *Acetat* des erwarteten Stoffes. Dasz dies wirklich gebildet worden, wurde erwiesen, indem es mit wässerigem Kali erwärmt wurde, wobei die roten Nadeln zu einem gelben Pulver zerfielen. Davon wurde abfiltriert; das Filtrat gab deutlich die Reaktionen auf Essigsäure.

Als es mit concentrirter Salzsäure bei 30° erwärmt wurde, wurde die Farbe ein sehr dunkles Rot—; das Übermasz der Salzsäure konnte mit kaltem Wasser weggewaschen werden. Dieses Abwaschen wurde solange fortgesetzt bis das Waschwasser nicht mehr auf Salzsäure reagierte. Wurde danach wieder einige Zeit mit Wasser auf 50° erwärmt, so verblasste die Farbe und mit Silbernitrat entstand ein starkes Präcipitat von Chlorsilber.

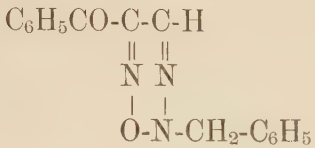
Analyse der gelben Nädelchen:

0,2765 Gr. Substanz gaben 0,6506 Gr. CO_2 und 0,1113 Gr. H_2O.

Die Stickstoffeiffern blieben zu niedrig und wechselnd, indem beim Mischen mit Kupferoxyd schon Stickstoff entwich.

Gef.	Ber. für $C_{15}H_{12}N_4O_2$
C = 64,2	C = 64,3
H = 4,5	H = 4,3

BENZOYL-BENZYL-ISOTRIAZOXOL.



5 Gr. Diphenyldinitrosacyl wurden mit 5 Gr. Benzylamin auf obige Weise behandelt. Das Benzylamin wurde am aufsteigenden Kühler hinzugefügt unter Abkühlung mit Wasser, weil die Reaktion sehr heftig ist.

Nach einstündiger Erwärmung ist eine Krystallmasse von *Benzoylbenzylamid* entstanden, die an der Pumpe abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde (Spt. = 106°).

0,1800 Gr. Substanz gaben 11,0 ccm. N bei 760 mm. und 12°.

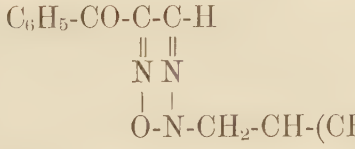
Gef.	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$.
7,25	6,7.

Aus dem mit Essigsäure versetzten Filtrat setzten sich nach Vertreibung der Hauptmasse des Aethers, sehr schöne grüne, glänzende Nadeln ab, die sich bei 112° zu zersetzen anfingen; sie wurden mit Essigaether gewaschen.

0,2088 Gr. Substanz gaben 0,5256 CO_2 und 0,0930 H_2O
0,1348 Gr. „ „ 17,2 ccm. N bei 760 mm. und 10°.

Gef.	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$
C = 68,6	C = 68,8
H = 4,8	H = 4,7
N = 14,9	N = 15,0.

BENZOYL-ISOBUTYL-ISOTRIAZOXOL.



5 Gr. Diphenyldinitrosacyl und 5 Gr. Isobutylamin wurden in aetherischer Lösung zusammengefügt, indem die auf der

vorigen Seite beschriebenen Vorsichtsmaszregeln getroffen wurden. Es setzte sich kein Benzoylisobutylamid ab. Nach der Eindampfung wurden 25 cc. Eisessig hinzugefügt; wieder entstanden nach einigen Stunden schöne, grüne Nadeln, die den Habitus der entsprechenden Benzylverbindung hatten.

Analyse:

0,1910 Gr. Substanz gaben 0,4431 Gr. CO_2
und 0,1093 Gr. H_2O
0,1214 „ „ „ 17,5cc N bei 761 mm und 12°.

Gef.	Ber. für $C_{13}H_{15}N_3O_2$
C = 63,4	C = 63,6
H = 6,4	H = 6,1
N = 17,1	N = 17,1.

Aus der Mutterlauge konnte nach der Entfernung des Eisessigs etwas vom Amid ausgeschieden werden; es war aber zur Analyse zu sehr verunreinigt.

Aethylamin wurde in eine aetherische Lösung von zwei Gramm Diphenyldinitrosacyl geleitet. Es entstand eine weisze Krystallmasse von Benzoylaethylamid (Spt. = 66°); ein gelbes Öl blieb nach der Vertreibung des Aethers zurück; es lieferte keine krystallisierte Verbindung, auch nicht nach Hinzufügung von Eisessig.

Dasselbe wurde wahrgenommen, wenn *Ammoniak* in die aetherische Diphenyldinitrosacyllösung geleitet wurde:

Ein dicker Brei von *Benzamid* (Spt. 128°), ein Zeichen dasz eine der Benzoylgruppen entfernt wurde, und schlieszlich ein mit Eisessig nicht krystallysierendes Öl.

Holleman hatte schon gefunden [1]), dasz bei 100° wohl ein krystallisiertes Produkt isoliert werden kann, aber diese Verbindung musz durch ihre Eigenschaften: Stabilität, Farblosigkeit als das weisze Isomer betrachtet werden.

1) Recueil XI, S. 265.

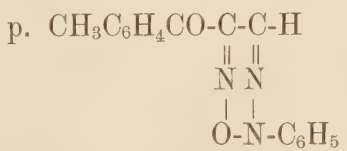
5 Gr. Diphenyldinitrosacyl wurden mit 5 Gr. m. Nitroanilin wie oben behandelt. Nach Entfernung des Aethers wurde zum Residuum absoluter Alkohol gefügt, wodurch ein Krystallmehl präcipitierte. Es stellte sich als 4,8 Gr. Diphenyldinitrosacyl heraus. Die eingedampfte alkoholische Flüssigkeit gab alles m. Nitroanilin wieder: es hatte also gar keine Einwirkung stattgefunden.

Auch die Sulfanilsäure reagierte nicht.

5 Gr. p. Amido-phenol wurde mit 5 Gr. Diphenyldinitrosacyl und 25 cc Aether gekocht. Dabei färbte sich die Masse zwar dunkel, aber es traten fortwährend nitröse Dämpfe auf. Nach Entfernung des Aethers blieb eine schwarze, amorphe Masse zurück, woraus nichts zu isolieren war. Es tritt hier also in den Vordergrund, dasz die Amidophenole leicht oxydieren.

5 Gr. Diphenyldinitrosacyl und 5 Gr. Harnstoff wurden wie oben behandelt. Vom Harnstoff löst sich fast nichts auf, und das Aufgelöste setzt sich nach der Abkühlung wieder ab; also auch hier durch die Carbonylgruppe keine Einwirkung. (Die Möglichkeit bestand, dasz die Unauflöslichkeit von Harnstoff in Aether davon die Ursache war, aber auch mit Alkohol war keine Veränderung wahrzunehmen.)

p. TOLUYL-PHENYL-ISOTRIAZOXOL.



5 Gramm Di-p-tolyldinitrosacyl wurden mit 5 Gramm Anilin und 25 cc Aether zwei Stunden lang erwärmt. Es setzte sich

p. Toluylanilid ab, dasz aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 141° schmolz.

Die aetherische Lösung wurde eingedampft; nachdem der Rückstand bei gewöhnlicher Temperatur mit 25 cc Eisessig 24 Stunden lang gestanden hatte, war die ganze Masse mit schönen, braunschwarzen Nadeln durchsetzt, die mit Essigaether abgewaschen wurden.

0,2116 Gr. Substanz gaben 0,5329 Gr. CO_2 und 0,0970 Gr. H_2O
0,1450 Gr. „ „ 19,0 ccm N bei 20° und 759 mm.

Gef.	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$.
C = 68,7	C = 68,8
H = 5,1	H = 4,6
N = 14,9	N = 15,1.

p. TOLUYL-p.-TOLYL-ISOTRIAZOXOL.

5 Gramm Di-p-tolyldinitrosacyl wurden mit 5 Gr. p. Toluidin in aetherischer Lösung erwärmt; es schieden sich weisze Krystalle von *p. Toluyl-p. toluid* ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 165° schmolzen.

0,2290 Gr. Substanz gaben 12,7 ccm. N bei 759 mm. und 15° C.

Gef.	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
6,6	6,2.

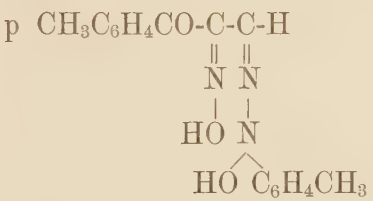
Die aetherische Lösung gab, als sie vom Aether befreit war, mit Eisessig dunkelbraune Nadeln, deren Zersetzungstemperatur etwa 122° war. Die Nadeln wurden mit Essigaether gewaschen und analysiert.

0,2791 Gr. Substanz gaben 0,7147 Gr. CO_2 und 0,1366 Gr. H_2O
0,1382 „ „ „ 17,1 ccm. N bei 768 mm. und 15°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$
C = 69,8	C = 69,6
H = 5,4	H = 5,1
N = 14,7	N = 14,3.

Da bei dieser Verbindung das Rendement ziemlich hoch ausfiel (es wurde aus 5 Gr. Di-p.-tolyldinitrosacyl fast 4,5 Gr. des Isotriazoxols gewonnen) und die Zersetzungprodukte wie p. Toluidin und p. Toluylsäure leicht zu isolieren und zu identificieren waren, wurden von diesem Stoffe gröszere Quanta verfertigt um einer nähere Untersuchung unterworfen zu werden (Seite 7).

DAS OXIMÄHNLICHE PRIMÄRE PRODUKT.



Wie oben bemerkt werden (Seite 6) ist mir bei dieser Kombination von Amin und Nitrosacyl gelungen das erste Einwirkungsprodukt in reinem Zustande zu erhalten. Dazu wurde auf folgende Weise manipuliert.

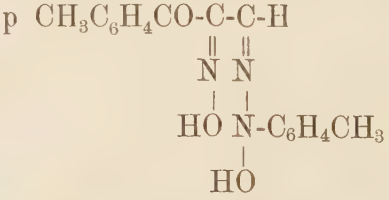
Die hellfarbige, aetherische Lösung wurde nach Entfernung des p. Toluids mit Kalilauge geschüttelt, wobei das Uebermasz des p. Toluidins im Aether blieb, während das erste Einwirkungsprodukt in die Lauge überging. Diese Lösung wurde zweimal mit Aether gewaschen, dann wurde sie mit frischem Aether überdeckt und unter Abkühlung mit Wasser ein Strom gewaschenes Kohlendioxyd hindurchgeleitet. Wenn die Lauge mit Kohlendioxyd gesättigt ist, färbt der Aether sich gelb, ein Zeichen dasz die ausgeschiedene Verbindung

darin übergegangen ist. Diese aetherische Lösung wurde in vacuo eingedampft, der Rückstand mit Ligroin (Sp. 40^0—50^0) geschüttelt. Es setzte sich nach einiger Zeit ein mikrokrystallinischer Niederschlag von heller Farbe ab, der bei längerem Stehen mit den gewöhnlichen Auflösungsmitteln zum Teil schon in das braune Isotriazoxol überging. Nur in Aether, der mit Natrium getrocknet, also frei von Säuren war, konnte er farblos aufgelöst werden. Daher wurde die so gewonnene Lösung wieder in vacuo eingedampft und mit Ligroin, das auch sorgfältig von Säure befreit worden, praecipitiert.

0,2261 Gr. Substanz gaben 0,5406 Gr. CO_2 und 0,1119 Gr. H_2O
0,2493 Gr. „ „ 0,5978 Gr. CO_2 und 0,1301 Gr. H_2O
0,1730 Gr. „ „ 19,8 ccm. N bei 763 mm. und 13^0.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{17}N_3O_3$
C = 65,2 und 65,4	65,6
H = 5,5 „ 5,8	5,6
N = 13,6	13,5.

Es ist also das Isotriazoxol plus die Elemente des Wassers. Die fast weiszen, kleinen Nadeln waren in Aceton, Aether und Alkohol leicht löslich. Sie haben einigermaszen den Charakter eines Amidoxims: sie geben mit alkalischer Kupferlösung den bekannten schmutziggrünen Niederschlag; überdies reducieren sie ammon. Silberlösung und färben sie Eisenchlorid blauviolet. Diese Eigenschaften und die, dasz Wasser leicht abgespaltet wird, weisen auf folgende Strucktur hin:



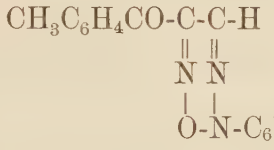
Also hat eine Lösung der Kette stattgefunden; die chromofore Gruppe -N-O-N- ist aufgehoben.

Benzoyl oder Acetylderivaten dieses Körpers gewinnen, war durch die Wasserabspaltung unter den Umständen, worunter diese Abgeleiteten entstehen, unmöglich.

Wohl ist mir gelungen das Homolog mit der Methoxylgruppe zu erhalten wie sich Seite 41 zeigen wird.

Bei der Einwirkung der analogen Stoffe ist mir freilich noch nicht gelungen diese Oxime in ganz reinem Zustande zu gewinnen, da aber die mehr genannten gelben, zähen Flüssigkeiten dieselbe Reaktionen zeigen als die Lösung des reinen Stoffes, so musz man annehmen, dasz sie *allgemein* als primäre Produkte entstehen.

p. TOLUYL-m.-XYLYL-ISOTRIAZOXOL.



5 Gr. p. Tolyldinitrosacyl wurden mit 5 Gr. rektificiertem m. Xylidin ($NH_2 = 1.2.4$) in aetherischer Lösung gekocht. Die Einwirkung geht äusserst langsam vor sich (8 Stunden) wobei eine stärkere Verunreinigung stattfindet als bei den vorigen.

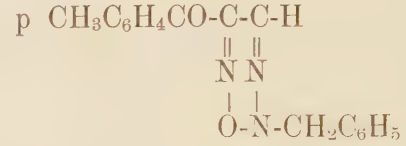
Vom entstandenen Xylid wurde abgesogen (Beim umkrystallisieren verloren gegangen).

Der Aether wurde vertrieben und 25 ccm. Eisessig hinzugefügt. Es scheidet sich wenig Isotriazoxol ab.

0,2011 Gr. Substanz gaben 0,5169 Gr. CO_2 (Wasser verloren).
0,2052 „ „ „ 0,5383 „ CO_2 und 0,1040 H_2O
0,1417 „ „ „ 16,9 ccm. N bei 755 mm. und 13°.

Gef.		Ber. für $C_{18}H_{17}N_3O_2$
C = 70,3	70,1	C = 70,4
H =	5,6	H = 5,5
N =	14,0	N = 13,7.

p. TOLUYL-BENZYL-ISOTRIAZOXOL.



Die Einwirkung von Benzylamin ist wieder viel heftiger als die der aromatischen Amine.

Nach zwei Stunden haben sich eine grosze Menge Nadeln des *p-Toluylbenzylamids* abgesetzt, die abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert bei 133° schmolzen.

0,1938 Gr. Substanz gaben 10,5 ccm N bei 760 mm und 14°

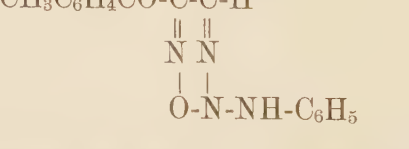
Gef.	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
6,4	6,2.

Nach Vertreibung des Aethers und Hinzufügung von 25 ccm. Eisessig setzten sich grüne Krystalle vom Habitus der entsprechenden Benzoylverbindung ab. Die Zersetzungs-temperatur war bei scheller Erhitzung etwa 115°.

0,1940 Gr. Substanz gaben 0,4955 Gr. CO_2 und 0,0907 Gr. H_2O
0,1468 „ „ „ 17,8 ccm. N bei 768 mm und 11°

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$
C = 69,6	C = 69,6
H = 5,2	H = 5,1
N = 14,6	N = 14,3.

p. TOLUYL-ISOTRIAZOXOL-ANILID.



5 Gr. p. Tolyldinitrosacyl wurde mit 5 Gr. Phenylhydrazin zwei Stunden lang mit Aether im Wasserbade erwärmt, bis sich das *p. Toluyl-phenylhydrazid* nicht mehr vermehrte; dies

wurde abgesogen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert (Spt. = 167°).

0,1466 Gr. Substanz gaben 16,0 cm. N bei 760 mm. und 14°

Gef.	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O$
12,2	12,4.

Der Rest wurde wie oben behandelt. Auch hier setzten sich die orangeroten Nadeln ab, vermutlich vom essigsauren Salze. Sie verlieren an der Luft aber direkt Essigsäure, indem sie sich gelb färben (so dasz keine Analyse gemacht werden konnte). Als sie aus einer Mischung von Methylalkohol und Aether, die unter 50° kochte, umkrystallisiert worden, resultierten kleine, gelbe Nadeln, die sich bei 50° unter Gasentwicklung zersetzten.

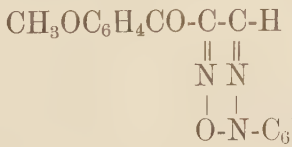
0,2362 Gr. Substanz gaben 0,5632 Gr. CO_2 und 0,1223 Gr. H_2O

Gef.	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_2$
C = 65,0	C = 65,3
H = 5,3	H = 4,8.

Auch in diesem Falle wurden die Stickstoffziffern zu niedrig befunden. Mit konc. Salzsäure färbten die gelben Nadeln sich purpurrot.

Ammoniak lieferte mit Di-p. totyldinitrosacyl ein gelbes, nicht krystallisierendes Öl, das sich schon nach einigen Tagen zersetzt hatte.

p. ANISOYL-p. TOLYL-ISOTRIAZOXOL.



Gleiche Mengen Di-p. anisyldinitrosacyl und p. Toluidin wurden in aetherischer Lösung zwei Stunden lang am Rück-

fluszkühler erwärmt; *p. Anisoyl p. toluid* setzt sich in schönen Krystallen ab und wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. (Verloren gegangen.)

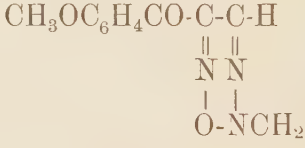
Es setzten sich nach der Abdestillierung des Aethers glänzende, dunkelbraune Nadeln ab, die mit Essigaether gewaschen wurden.

0,1883 Gr. Substanz gaben 0,4548 Gr. CO_2 und 0,0864 Gr. H_2O.
0,2190 „ „ „ 25,0 ccm. N bei 779 mm. und 13°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$
C = 65,8	C = 66,05
H = 5,1	H = 4,85
N = 13,9	N = 13,6

Es ist mir nicht gelungen mit Xylidin ein reines Produkt zu gewinnen.

p. ANISOYL-BENZYL-ISOTRIAZOXOL.



Gleiche Quanta der Komponenten, Di-p. anisyldinitrosacyl und Benzylamin, wurden zusammengefügt und in aetherischer Lösung gekocht, bis das *p. Anisoyl-benzylamid* sich nicht länger vermehrte. Letzteres wurde aus verdünntem Alkohol in weiszen Nadeln gewonnen (Spt = 126°).

0,2423 Gr. Substanz gaben 13,1 ccm. N bei 766 mm und 20°.

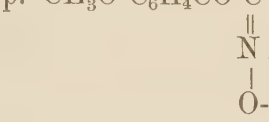
Gef.	Ber. für $C_{15}H_{16}NO_2$
6,2	5,8.

Der Rest wurde wie oben behandelt. Es entstanden grosze, grüne Nadeln, die, schnell erhitzt, sich bei 117° zu zersetzen anfingen.

0,2371 Gr. Substanz gaben 0,5748 Gr. CO_2 und 0,1070 Gr. H_2O.
0,1393 „ „ „ 16,4 ccm. N bei 754 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$
C = 66,1	C = 66,05
H = 5,1	H = 4,85
N = 13,7	N = 13,6.

p. ANISOYL-ISOTRIAZOXOL-ANILID.



Gleiche Mengen Di-p. anisyldinitrosacyl und Phenyl-hydrazin wurden wie oben behandelt. Das *Anisoyl-phenyl-hydrazid* wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und schmolz bei 179°.

0,1501 Gr. Substanz gaben 16,1 ccm. N bei 742 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$
12,3	12,3.

Das Isotriazoxol selbst ist hellgelb und kann aus einer Mischung von Methylalkohol und Aether, die unter 50° kocht, umkrystallisiert werden. Es zersetzt sich bei 97°.

0,2828 Gr. Substanz gaben 0,6433 Gr. CO_2 und 0,1219 H_2O.
0,1205 „ „ „ 19,0 ccm. N bei 752 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O_3$
C = 62,0	C = 61,9
H = 4,8	H = 4,5
N = 18,3	N = 18,1.

Dieses Anilid bildete ein unstabieles rotes Salz mit Essigsäure; ebenso mit conc. Salzsäure ein dunkelrotes.

Wie Holleman schon gefunden hat, wirkt das Nitrosacyl nicht auf Methylanilin ein, da letzteres ein sekundäres Amin ist.

Als zweites Beispiel habe ich das Diisobutylamin mit Diphenyldinitrosacyl in aetherischer Lösung in Berührung gebracht.

Es trat eine geringe Gelbfärbung ein, die nach einigen Stunden nicht zugenommen hatte. Es setzte sich kein Amid ab.

Die aetherische Lösung wurde zur Entfernung des Diisobutylamins mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt.

Die Aetherschicht wurde abgenommen und eingedampft; dem Rückstand Alkohol zugefügt, dann setzte sich Diphenyldinitrosacyl ab, das eine hellgrüne Farbe hatte, vermutlich durch Spuren von Benzoylisobutylisotriazoxol.

Die Diisobutylaminsolfatlösung wurde eingedampft und mit fester Alkali das Amin abgeschieden und destilliert.

Das so gewonnene Diisobutylamin färbte sich nicht mehr mit Diphenyldinitrosacyl. Die erste Färbung ist also vermutlich kleinen Mengen Monoisobutylamin zuzuschreiben, womit das sekundäre Amin verunreinigt war.

Auf Triisopropylamin nicht die mindeste Einwirkung, ebensowenig auf Pyridin.

Es ist also möglich durch ein Dinitrosacyl sekundäre oder tertiäre Amine von begleitendem primären vollständig zu reinigen, ohne diese selbst ganz zu zerstören, wie es bei der Behandlung mit Salpetrigesäure der Fall ist.

Die Scheidung wurde z. B. auf folgende Weise bewirkt:

$^1/_4$ Gr. Benzylamin mit 5 Gr. Diisobutylamin vermischt wurde eine halbe Stunde lang in aetherischer Lösung mit 2 Gr. Diphenyldinitrosacyl gekocht.

Danach wurde mit verdünnter Salzsäure das Diisobutylamin aufgenommen, die Aetherschicht entfernt; die wässerige Lösung wurde einigemal mit frischem Aether gewaschen, darauf trocken gedampft.

Das Salzsäuresalz wurde mit gesättigter Kalilauge übergossen und das ausgeschiedene Amin abdestilliert.

Das so gewonnene Diisobutylamin färbt sich durch Dinitrosacyl nicht mehr und gibt ebensowenig die Carbylaminreaktion.

UNTERSUCHUNG DER ISOTRIAZOXOLE.

Da das p. Toluyl-p. tolylisotriazoxol in ziemlich guter Ausbeute gewonnen, und die Zersetzungsprodukte (p. Toluidin, p. Toluylsäure) durch ihre Eigenschaften leicht erkannt werden konnten, wurde dieser Körper als Typus der ganzen Klasse einer nähern Untersuchung unterworfen.

A. REDUKTION VON p. TOLUYL-p. TOLYL-ISOTRIAZOXOL.

I. Mit *Zinnchlorür* und *Eisessig.*

Quanta von 5 Gramm wurden mit 25 ccm. Eisessig und 20 Gramm Zinnchlorür einige Stunden lang gekocht, da war die braune Farbe der Flüssigkeit in eine hellgelbe übergegangen. Bei der Abkühlung setzten sich Flocken des filzichten Isomeren (Kap. III) ab (Spt. = 207°). Seine Quantität war immer gering: zwischen 0,3 Gr. und einigen Centigramm. Davon würde abgesogen, ein Übermasz Lauge hinzugefügt und in einem Dampfstrom abdestilliert. Das Destillat roch stark nach *Methylamin* und war trübe durch die kleinen Krystallplatten des *Toluidins.*

Dies wurde filtriert und abgewaschen, mit wenig Aether aufgenommen und am Schmelzpunkt und den schwerlöslichen Oxalat erkannt.

Das Filtrat, worin mit NESSLER's Reaktiv auch *Ammoniak* nachzuweisen war, wurde mit Salzsäure sauer gemacht und mit H_2PtCl_6-lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit

90 % Alkohol ausgewaschen. Es waren unter den Mikroskop ausser Kubi auch deutlich kleine Platten zu unterscheiden.

0,3616 Gr. Substanz gaben nach Glühung 0,1520 Gr. Pt.

Gef.	Ber. für $(NH_4)_2PtCl_6$	für $(CH_3NH_2)_2H_2PtCl_6$
42,03 %	43,9 %	41,0 %

Es ist also eine Mischung von Ammoniak und Methylaminchloroplatinat.

Die alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht, die sich abscheidende, bräunliche Masse einigemal aus 40 % Essigsäure unter Hinzufügung von ein wenig Knochenkohle umkrystallisiert. Es waren stickstofffreie, schöne Nädelchen, die mit Silbernitrat ein amorphes Silbersalz liefern.

0,3967 Gr. Substanz gaben nach Glühung 0,1753 Gr. Ag.

Gef.	Ber. für $C_8H_7O_2Ag$.
44,2	44,4.

Also lag hier *p. Toluylsäure* vor; Oxalsäure, Phenylhydrazin, Blausäure oder Hydroxylamin konnten nicht nachgewiesen werden.

II. Durch Zinkstaub und Eisessig.

5 Gr. Isotriazoxol wurden mit 25 ccm. Eisessig übergossen, dazu unter Schütteln 10 Gr. Zinkstaub gefügt und gekocht, bis eine helle Farbe an die Stelle der braunen getreten war. Es setzte sich bei der Abkühlung mehr vom filzichten Produkt ab, als im hiervor beschriebenen Fall. Die Flüssigkeit wurde wie bei der vorigen Reduktion behandelt, wobei sich zeigte, dasz auch dieselben Produkte entstanden waren.

Als ich es wiederholte, wurde erst bis zu Entfärbung mit Essigsäure gekocht, danach Zinkstaub hinzugefügt. Das Resultat war, dasz besonders viel vom weiszen, durch Reduktionsmittel nicht leicht angegriffenen, Isomer entstanden war und wenig Amin.

III. Durch Zinnchlorür und Kalilauge.

5 Gr. Isotriazoxol wurde mit 40 ccm. einer Kaliumstannosatlösung übergossen und gekocht, bis die Farbe von braun gelb geworden. Es schied sich bei der Abkühlung kein filzichter Stoff ab. Auch Methylamin war weder durch den Geruch noch durch das platinchlorwasserstoffsäure Salz nachzuweisen, wohl *Ammonia* und *p. Toluidin.* Diese wurden durch Destillation entfernt. Die zurückbleibende, alkalische Flüssigkeit gab mit verdünnter Salzsäure, eine stickstoffhaltige Mischung; es waren braune Nadeln von regeneriertem *Isotriazoxol* zu erkennen.

Übrigens waren es farblose Krystalle die nach wiederholten Umkrystallisationen bei 181° schmolzen und sich als *p. Toluylsäure* herausstellten.

Es war bei dieser Reduktion ein wenig *Oxalsäure* entstanden. Die saure Flüssigkeit von obiger Mischung abfiltriert reducierte Kaliumpermanganatlösung unter CO_2 Entwicklung und gab nach dem Ammoniakalmachen mit Calciumchlorid einen Niederschlag, die in conc. Essigsäure unlöslich war, denn er konnte damit gereinigt werden.

IV. Durch Natrium in alkoholischer Lösung.

5 Gr. p. Toluyl-p. tolylisotriazoxol wurde in 100 ccm. Alkohol aufgenommen und dazu in kleinen Stückchen metallisches Natrium geworfen, bis die Flüssigkeit sich entfärbt hatte. Dazu genügte $^1/_2$ Gramm (ein Atom Na auf ein Molekül Isotriazoxol würde 0,4 Gr. betragen).

Bei der Sauermachung zur Entfernung des Natriums wurde ein weiszer Stoff präcipitiert, der bald in die braunen Nadeln des Isotriazoxols überging, besonders beim Vorhandensein von Essigsäure.

Die Quantität dieses Produktes (abgesogen und zwischen Filtrirpapier getrocknet) betrug über $5^1/_4$ Gramm, sodasz Addition stattgefunden hatte. Das unreine Produkt konnte aus keinem einzigen Lösungsmittel umkrystallisiert werden, ohne zum Teil in die braunen Nadeln überzugehen.

Das Filtrat, wenn es mit Essigsäure neutralisiert worden war, enthielt nichts als Natriumacetat.

B. Das Verhalten des Isotriazoxols Alkoholaten gegenüber.

Da also durch Natrium wahrscheinlich keine Reduktion stattgefunden hatte, wurde 5 Gramm Isotriazoxol mit $^1/_2$ Gr. Na in absolutem Alkohol aufgelöst auf 30° erwärmt. Auch nun fand bald Entfärbung statt.

Die Lösung wurde mit wenig Wasser verdünnt, mit einer Aetherschicht bedeckt, und durch diese Flüssigkeit ein Strom gewaschenes CO_2 geleitet, bis die Aetherschicht die ausgeschiedene Verbindung aufgenommen hatte. Die aetherische Lösung gab mit Fehling einen fahlgrünen Niederschlag, reduzierte ammon. Silberlösung und färbte sich mit Eisensalzen braun; vermutlich war hier also das Homolog des Oxims von Seite 30 entstanden mit der Aethylgruppe an der Stelle des Wasserstoffes.

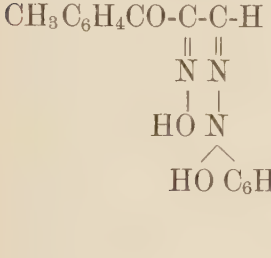
Bei der Verdampfung des Aethers in vacuo wurde die Lösung immer dunkler, es konnte daraus mit Ligroin kein reiner Körper präcipitiert werden. Darum wurde versucht die entsprechende methylierte Verbindung zu erzielen, was mir auf folgende Weise gelungen ist:

5 Gr. Isotriazoxol wurde in methylalkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriummethylat bei 30° erwärmt bis zur völligen Entfärbung, und es wurde weiter wie oben gehandelt die freie Verbindung zu gewinnen; also mit CO_2 präcipitiert, in Aether aufgenommen, der Aether in vacuo abgedampft und das Residuum mit Ligroin (40°—50°) präcipitiert. Es setzt sich eine kleinkrystallisierte Verbindung ab, die abgesogen und mit Ligroin abgewaschen wird. Sie ist dann noch ein wenig gefärbt. An Umkrystallisation ist nicht zu denken.

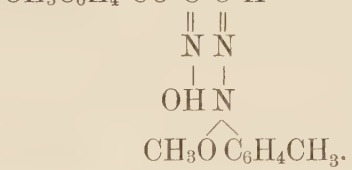
0,2058 Gr. Substanz gaben 0,5026 Gr. CO_2 und 0,1176 Gr. H_2O
0,1267 „ „ „ 14,2 ccm. N bei 766 mm. und 16°.

Gef.	Ber. für $C_{18}H_{19}N_3O_3$
C = 66,6	C = 66,6
H = 6,4	H = 5,9
N = 13,2	N = 12,9

Dieser Körper gibt mit Fehling einen schmutzig grünen Niederschlag, reduciert ammoniakale Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur, gibt mit Ferrichlorid eine rotbraune Färbung, beträgt sich also wie das Homolog von



Es ist also:



Diese Auffassung gewinnt dadurch gröszere Wahrscheinlichkeit, dasz Methylalkohol sich sehr leicht abspaltet unter Zurückgewinnung des Isotriazoxols.

Wenn man es mit Eisessig ein wenig erwärmt, bemerkt man sehr deutlich den Geruch des Essigsäuremethylesters, ebenso mit Valeriansäure den des Valeriansäuremethylesters; während in beiden Fällen sich die schönen, braunen Nadeln des Isotriazoxols abscheiden.

Ein Schmelzpunkt des Oxims ist nicht anzugeben. Um 100° wird die Masse immer dunkler.

Zur näheren Nachweisung der Methoxylgruppe wurde nach Zeisel [1]) 1 Gr. mit Jodwasserstoffsäure von 1,68 gekocht, und wurden die entweichenden Dämpfe in Silbernitrat aufgefangen; es entstand ein Niederschlag von Jodsilber.

1) Monatshefte 6, S. 989.

Versucht wurde durch Behandlung des Isotriazoxols mit Natriumisopropylat und Natriumisobutyrat zu Homologen zu kommen. Dies miszlang wie beim Aethylat; es findet bei der Neutralisation der alkalischen Lösung mit CO_2 schon wieder Alkoholausscheidung statt.

C. DAS ISOTRIAZOXOL SÄURECHLORIDE RESPECTIVE ANHYDRIDE GEGENÜBER.

5 Gramm p. Toluyl-p. tolyl-isotriazoxol wurden nach BAUMANN u. SCHOTTEN mit Benzoylchorid und Kali geschüttelt; die braunen Nadeln blieben unverändert.

5 Gr. Isotriazoxol wurden einige Stunden mit 10 ccm. Acetylchlorid am Rückfluszkühler gekocht. Die Flüssigkeit hatte sich dadurch entfärbt und verwandelte sich bei der Abkühlung in einen dicken Brei filzichter Krystalle, die, wie sich zeigte, mit dem farblosen Isomer identisch waren. Das Acetylchlorid wurde abdestilliert, und der Rückstand nachdem er mit Alkohol gewaschen war, aus Eisessig umkrystallisiert (Spt. = 208°).

3 Gr. Isotriazoxol wurden bis zur völligen Entfärbung mit 8 Gramm Essigsäure-anhydrid und 1 Gr. wasserfreiem Natriumacetat einige Stunden lang gekocht Nach der Abkühlung wurde mit Wasser geschüttelt, bis sich alles Essigsäure-anhydrid zersetzt hatte. Eine weisze Masse blieb unaufgelöst. Davon wurde abfiltriert; im Filtrat war viel *Ammoniak*.

Bei der Hinzufügung von Calciumchlorid entstand ein Niederschlag, der sich in den essigsauren Flüssigkeit nicht, selbst nicht beim Kochen, in verdünnter Salzsäure dagegen sehr leicht auflöst, also *Calciumoxalat* war. (S. Seite 43.)

Was auf dem Filter zurückgeblieben, wurde mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, worein die *p. Toluylsäure* über-

ging, denn wenn dieses Filtrat sauer gemacht wurde, konnten stickstofffreie, bei 181° schmelzende Nadeln gewonnen werden.

Der Rest wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Er bestand aus schönen Nadeln von *Acet.-p. toluid*, die bei 117° schmolzen. Wenn sie einige Zeit mit alkoholischer Kalilösung gekocht worden, war deutlich der Geruch des p. Toluidins wahrzunehmen, und konnte durch die Kakodylreaktion Essigsäure nachgewiesen werden.

D. DAS p. TOLUYL-p. TOLYL-ISOTRIAZOXOL ALKALISCHER KALIUMPERMANGANATLÖSUNG GEGENÜBER.

5 Gramm Isotriazoxol wurden mit einer Mischung gleicher Teile 4 % $KMnO_4$-lösung und Kalilauge (1 auf 2) bei 30° geschüttelt, bis sich ein starker Carbylamingeruch bemerklich machte, dann schnell vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert.

Es kann diesem durch Aether kein p. Toluidin entzogen werden, wohl dunkelblaue, stickstoffhaltige Produkte. Das klare Filtrat wurde mit Essigsäure sauer gemacht wobei p. Toluylsäure ausfiel.

Der zurückbleibenden Flüssigkeit, die $KMnO_4$ unter CO_2-entwickelung reducierte, wurde Calciumchlorid zugefügt: es setzte sich Calciumoxalat (etwa 1 Gramm) ab. Dies wurde noch einmal in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak präcipitiert und mit verdünnter Essigsäure ausgekocht, bis es volkommen weisz war.

0,0825 Gr. Substanz entfärbten 22,5 ccm. $^1/_{100}$ N $KMnO_4$.

Gef. Oxalsäure	Ber. für $CaC_2O_4 + H_2O$.
85,9.	86,3.

0,1099 Gr. Substanz entfärbten 30,0 cc. $^1/_{100}$ N $KMnO_4$.

Gef.	Ber.
86,3.	86,3.

E. DAS p. TOLUYL-p. TOLYL-ISOTRIAZOXOL KONCENTRIERTER, WÄSSERIGER KALILAUGE GEGENÜBER.

5 Gr. Isotriazoxol wurden mit 30 cc. Kalilauge (1 à 2) am aufsteigenden Kühler bis zur Entfärbung gekocht.

Die Hauptmasse löste sich dabei auf, während ein wenig von einem orangeroten Stoff zurückblieb. Dieser konnte aus viel Eisessig umkrystallisiert werden, war aber nach 4 Krystallisationen noch nicht ganz rein.

Der Schmelzpunkt war von 175° auf 188° gestiegen, während die Analysen darauf hindeuteten, dasz der reine Stoff vermutlich frei von Sauerstoff war.

So wurde nach der dritten Krystallisation erhalten:

I. Aus 0,1991 Gr. Substanz 0,5476 Gr. CO_2 und 0,1061 Gr. H_2O.
aus 0,1484 „ „ 19,4 ccm. N bei 765 mm. und 18°.

II. Und nach der vierten:

Aus 0,2130 Gr. Substanz 0,5949 Gr. CO_2 und 0,1352 H_2O.
„ 0,1203 „ „ 15,7 ccm. N bei 756 mm. und 17°.

Gef.

I.	C = 75,0.	H = 5,9.	N = 15,2.	O = 3,9.
II.	C = 76,1.	H = 7,0.	N = 15,1.	O = 1,8.

Er konnte mit Chromsäure, $KMnO_4$ und Zinnchlorür ohne Veränderung gekocht werden. Da die Quantität aber äusserst gering war (aus 60 Gr. Isotriazoxol nicht ganz 1 Gr.), wurde die Untersuchung davon nicht fortgesetzt.

Das alkalische Filtrat wurde zweimal mit Aether ausgeschüttelt, wobei nicht viel in den Aether überging. p. Toluidin konnte nicht nachgewiesen werden; dann wurde es mit frischem Aether überdeckt und unter Abkühlung mit Wasser ein Strom gewaschenes CO_2 bis zur Sättigung hindurchgeleitet. Es war in den Aether ein Körper übergegangen,

der dieselben Reaktionen zeigte als das erste Einwirkungsprodukt von p. Toluidin auf Di p. tolyldinitrosacyl: mit FEHLING einen fahlgrünen Niederschlag, mit Ferrichlorid eine blauviolette Färbung gab, ammon. Silberlösung bei gewöhnlicher Temperatur reducierte und mit Eisessig bald die braunen Nadeln des Isotriazoxols gab.

Es wurde wie dieser Körper rein gewonnen (Seite 29 u. 30) also der Aether in vacuo vertrieben und der Rückstand mit Ligroin (40°—50°) geschüttelt.

0,2380 Gr. gaben 0,5755 Gr. CO_2 und 0,1207 Gr. H_2O.
0,1142 „ „ 13,6 ccm. N bei 762 mm. und 16°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{17}N_3O_3$
C = 65,9	C = 65,6
H = 5,6	H = 5,5
N = 13,9	N = 13,5

Die Identität mit dem oximähnlichen Körper von Seite 30 zeigte sich überdies dadurch, dasz sie in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen neben einander erhitzt, sich bei 80° zu zersetzen anfingen.

Der Isotriazoxolring öffnet sich also unter dem Einflusz von Basen, schlieszt sich unter dem von Säuren.

Die vom Oxim befreite alkalische Lösung wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und die präcipitierte Säure einigemal aus 40 % Essigsäure unter Hinzufügung von etwas Knochenkohle umkrystallisiert. Es war *p. Toluylsäure*, schmolz bei 180°, gab ein lösliches Calciumsalz, und ein in starker Kalilauge schwerlösliches Kaliumsalz.

KAPITEL III.

DIE WEISZEN VERBINDUNGEN.

(Triazoxole.)

S-N_3C_2OH-R.

BEREITUNG.

HOLLEMAN hatte gefunden, dasz die unreinen Isotriazoxole bei vorsichtiger Erwärmung bei Wasserbadtemperatur in die filzichten Stoffe übergingen.

Diese Experimente wurden mit den ganz reinen Stoffen wiederholt.

Ein Gramm *Benzoyl-phenyl-isotriazoxol* (Seite 20) wurde in einer Proberöhre langsam zu 100° erhitzt; nach einiger Zeit trat Verpuffung ein; wobei ein Teil des Stoffes weggeschleudert wurde; der Rest wurde zu 100° erwärmt bis er farblos war. Es resultierte eine gelbe, zähe Flüssigkeit, die nicht zur Krystallisation zu bringen war, weder durch Aceton oder Alkohol, noch durch die Aussaat von Krystallen. Dies wurde einigemal mit demselben Resultat wiederholt, indem immer von weniger Substanz ausgegangen wurde.

Ein Gramm wie oben wurde 12 Stunden lang zu einer Temperatur von 75° erhitzt. Die Zersetzung war nicht explosiv verlaufen, aber das Entstehen des filzichten Produktes konnte kaum konstatiert werden.

Ein Gramm wie oben 48 Stunden lang bei 50° gehalten hatte sich wenig geändert.

Bei gewöhnlicher Temperatur blieb der Stoff unverändert. 0,2 *Gramm* über den Boden eines Wägeröhrchen verbreitet wurde 12 Stunden lang zu 60°—70° erhitzt. Auch nun konnte nur ein äusserst geringes Quantum der filzichten Nädelchen isoliert werden.

Mit dem p. Toluyl-p. tolylisotriazoxol wurden analoge Resultate erzielt. Es konnte in einigen Fällen stundenlang ohne Veränderung zu 100° erwärmt werden, dann trat plötzlich die Reaktion ein und verharzte die ganze Masse, oder konnten nur minimale Quanta des filzichten Produktes isoliert werden. Es zeigte sich nun, dasz bei der Hinzufügung eines Auflösungsmittels, sei es absoluter Alkohol oder Eisessig, der Umsatz viel leichter im erwünschten Sinne statt fand [1]). So konnte das *Benzoyl-phenyl-triazoxol* [2]) durch Schütteln des entsprechenden Isotriazoxols mit Acetylchlorid gewonnen werden. Es hatte die von Hollemann angegebenen Eigenschaften.

Des *Benzoyl-p. tolyl-triazoxol* [3]) wurde auf folgende Weise mit gröszerem Rendement gewonnen.

5 Gr. Benzoyl-p.-totyl-isotriazoxol wurden drei Stunden lang mit 97 % Alkohol gekocht. Bei der Abkühlung wurde die Masse zu einem Brei filzichter Krystalle. Sie wurden mit Alkohol abgewaschen und einigemal aus Eisessig umkrystallisiert. (Schmelzp. 210°).

p. TOLUYL-PHENYL-TRIAZOXOL.

p. $CH_3C_6H_4CO\text{-}C(=N\text{-}H)\text{-}O\text{-}N\text{-}C_6H_5$ [4])

5 Gramm p. Toluyl-phenyl-isotriazoxol [5]) wurden solange mit Übermasz von 97 % Alkohol gekocht, bis die Masse farblos geworden war. Nach der Abkühlung wurden die abgeschiedenen Krystalle abgewaschen und aus viel Eisessig

---

1) Besonders Acetylchlorid scheint die Reaktion zu beschleunigen, was mit der Auffassung, dasz man hier mit einer *Beckmann'schen* Umlagerung zu thun habe im besten Einklang steht. (Seite 42).

2) Holleman, Recueil XI, 256.

3) Holleman, Recueil XI, 265.

4) Seite 14.

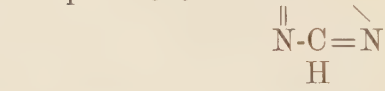
5) Seite 27.

umkrystallisiert, wobei noch solange gekocht wurde, bis die Lösung hellgelb geworden war. Das Triazoxol wurde einigemal umkrystallisiert und schmolz bei 211°. Ausbeute fast 3 Gramm.

0,2543 Gr. Substanz gaben 0,6552 Gr. CO_2
und 0,1097 Gr. H_2O.
0,1417 Gr. Substanz gaben 19,0 ccm. N
bei 759 mm. und 15°.

Gef.	Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_2$
C = 68,5	C = 68,8
H = 4,7	H = 4,6
N = 15,4	N = 15,05.

p. TOLUYL-p.-TOLYL-TRIAZOXOL.



5 Gramm Isotriazoxol wie oben behandelt, also mit absolutem Alkohol bis zur völligen Entfärbung gekocht, dann die gebildete Krystallmasse damit abgewaschen und einigemal aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzpunkt = 208°. Ausbeute über 3 Gramm.

0,2387 Gr. Substanz gaben 0,6082 Gr. CO_2 und 0,1117 Gr. H_2O.
0,1410 „ „ „ 18,0 ccm. N bei 760 mm. und 18°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2$
C = 69,5	C = 69,6
H = 5,2	H = 5,1
N = 14,7	N = 14,3

Wie mitgeteilt worden, konnten durch Ammoniak weder das p. Toluylisotriazoxol noch das Benzoylisotriazoxol erhalten werden (Seite 26 u. 33). Wohl waren von Holleman schon

die Isomere *Benzoyltriazoxal*[1]) und *p. Toluyltriazoxol*[2]) gemacht worden.

Da letzteres von HOLLEMAN nicht in ganz reinem Zustande gewonnen worden, habe ich es noch einmal gemacht, wobei 2 Gramm Diparatolyldinitrosacyl mit 25 cc. alkoholischer Ammoniaklösung im Einschmelzrohr 2 Stunden lang zu 100° erhitzt wurden[3]). Die in der Kälte abgeschiedenen Krystalle wurden unter Hinzufügung von etwas Knochenkohle umkrystallisiert (Schmelzpunkt = 165°).

0,2226 Gr. Substanz gaben 0,4815 Gr. CO_2 und 0,1011 Gr. H_2O.
0,1591 „ „ „ 29,0 cc. N bei 756 mm. und 18°.

Gef.	Ber. für $C_{10}H_9N_3O_2$
C = 59,0	C = 59,1
H = 4,6	H = 4,4
N = 20,9	N = 20,7.

p. ANISOYL-TRIAZOXOL.

```
p. CH3OC6H4CO-C-O-N-H
              ||
              N-C=N
                |
                H
```

3 Gr. Di-p. anisyldinitrosacyl wurden mit 30 ccm. alkoholischer Ammoniaklösung im Einschluszrohr 2 Stunden lang zu 100° erhitzt. Die Röhre öffnete sich, nach der Abkühlung, ohne Druck. Sie war mit Krystallen gefüllt, die aus 80 % Alkohol umkrystallisiert wurden (Schmelzp. = 144°).
0,1892 Gr. Substanz gaben 0,3822 Gr. CO_2 und 0,0821 Gr. H_2O.
0,0982 „ „ „ 16,0 ccm. N bei 762 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_{10}H_9N_3O_3$
C = 55,1	C = 55,2
H = 4,4	H = 4,1
N = 19,2	N = 19,2.

---

1) Recueil XI, S. 260.
2) Recueil VI, S. 80.
3) Recueil XI, S. 265.

Das *p. Anisoylphenyltriazoxol* ist schon durch Holleman's Untersuchungen als ein filzichter Körper bekannt [1]), der bei 185° schmolz. Es wurde durch Erwärmung des unreinen Isotriazoxols erhalten.

p. ANISOYL-BENZYL-TRIAZOXOL.

$$\text{p. } CH_3OC_6H_4CO\text{-}C\text{-}O\text{-}N\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$
$$\begin{array}{c} \| \\ N\text{-}C = N \\ H \end{array}$$

Auch das grüne p. Anisoylbenzylisotriazoxol (Seite 34) liesz sich leicht umsetzen, indem es einige Minuten lang mit Eisessig auf 100° erwärmt, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Acetylchlorid geschüttelt wurde. Die Flüssigkeit wurde von dunkelgrün hellbraun, und nach einiger Zeit setzten sich die feinen Nädelchen des Triazoxols ab. Sie schmolzen nach einigen Umkrystallisationen bei 190°.

0,2056 Gr. Substanz gaben 0,5000 Gr. CO_2 und 0,0925 Gr. H_2O.
0,1196 „ „ „ 13,7 ccm. N bei 761 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_3$
C = 66,3	C = 66,0
H = 5,0	H = 4,85
N = 13,6	N = 13,6.

Bei den Anilido-isotriazoxolen ist mir bis jetzt nicht gelungen die Umlagerung durchzuführen. Vermutlich wird die Behandlung mit Acetylchlorid zum erwünschten Resultat führen.

UNTERSUCHUNG DER ZERSETZUNGSPRODUKTE DER TRIAZOXOLE.

Zum Material dazu wurde das p. *Toluyl*-p. *tolyltriazoxol* gewählt. 5 Gramm wurden einige Stunden lang mit 10 Gr.

---

1) Recueil XI, S. 265.

Zinnchlorür und 30 ccm. *Eisessig* gekocht. Bei der Abkühlung setzte sich das unveränderte Produkt wieder ab. Dasselbe war der Fall, wenn zu der siedenden, essigsauren Lösung Zinkstaub gefügt wurde.

Acetylchlorid wirkt auch nach längerem Kochen nicht darauf ein.

Ein *Benzoyl-derivat* konnte ebenso wenig wie ein Acetylderivat erhalten werden; wenn es mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gekocht wurde, wurde es zuletzt angegriffen. Es konnte dann *Ammoniak* und *p. Toluylsäure*, aber keine Spur von Oxalsäure nachgewiesen werden.

Zur Vergleichung wurde versucht das p. Toluyltriazoxol (S. 49) zu acetylieren, denn darin war noch ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom. Dies gelang, indem ein Gramm einige Stunden lang mit 4 Gr. Essigsäureanhydrid und $^1/_2$ Gr. Natriumacetat gekocht wurde. Die Masse wurde mit Wasser ausgezogen und der Rückstand aus Eisessig, worin es sehr schwer löslich war, umkrystallisiert (Spt. lag über 260°).

0,1358 Gr. gaben 20,1 ccm. N bei 757 mm. und 18°.

Gef.	Ber. für $C_{12}H_{11}N_3O_3$.
17.0	17.1

Ein Gramm *Triazoxol* wurde mit conc. Salzsäure in der Einschmelzröhre erwärmt und die Temperatur allmählich zu 180° aufgeführt.

Über dieser Temperatur fand eine Zersetzung statt, wobei in drei Fällen die Röhre zerplatzte.

Nach der Abkühlung zeigte sich beim Öffnen der Röhre eine starke Spannung; unter den Gasen war *Kohlendioxyd*, übrigens waren *Ammoniak*, *p. Toluylsäure* und *p. Toluidin* auf die gebräuchliche Weise nachzuweisen. Oxalsäure wurde nicht vorgefunden. Ein Teil der Substanz hatte sich verharzt.

Das *Triazoxol* konnte mit Kaliumpermanganat und Schwe-

felsäure einige Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Bei der Einwirkung trat CO_2 auf und konnte ein wenig von einer unschmelzbaren Säure, vermutlich *Terephtalsäure*, gewonnen werden.

Auch der Einwirkung von Chromtrioxyd in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung wiederstand es, bis es schlieszlich ganz verbrannte.

5 Gramm Triazoxol wurden einige Zeit bei 30° mit 4 % Kaliumpermanganat und conc. Kalilauge geschüttelt; es fand keine Einwirkung statt. Bei der Erhitzung fing schlieszlich die Zersetzung bei 80° an. Vom abgeschiedenen Braunstein wurde abfiltriert. Es konnte mit Calciumchlorid kein in Essigsäure unlöslicher Niederschlag erhalten werden; Oxalsäure war also *nicht* entstanden, wohl *Kohlensäure* und *p. Toluylsäure.*

Es wurde versucht, durch Erhitzung mit alkoholischem Ammoniak, die Imidogruppe an die Stelle des vorhandenen Sauerstoffatoms treten zu lassen und so zu einem sechsgliedrigem Tetrazolringe zu kommen.

Dazu wurde 1 Gramm mit 25 cc. mit Ammoniak gesättigtem Alkohol in der Einschmelzröhre erhitzt. Unter 160° keine Einwirkung; über dieser Temperatur Zerstörung der Röhre, sodasz die Experimente in dieser Richtung eingestellt wurden.

VERHALTEN DES p. TOLUYL p. TOLYLTRIAZOXOLS STARKER KALILAUGE (1 : 2) GEGENÜBER.

p. TOLYL-TRIAZOXOL.

5 Gramm *p. Toluyl-p. tolyltriarzoxol* wurden mit 50 cc. Kalilauge (1 à 2) vorsichtig erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Bei der Abkühlung wurde die ganze Masse zu einem Brei glänzender Krystallblätterchen, die erst einige Zeit auf einen porösen Teller gelegt und danach zwischen Filtrierpapier

abgepresst wurden. Sie enthielten *Stickstoff* und *Kalium*. In Wasser lösten sie sich sehr leicht auf. Die Lösung wurde mit einer Aetherschicht überdeckt und durch die Flüssigkeit ein Strom Kohlendioxyd geleitet. Es ging nichts in den Aether über.

Dieses Experiment wurde mit der ursprünglichen alkalischen Lösung wiederholt, weil es möglich war, dasz durch die Auspressung der Krystalle ein Zersetzungsprodukt entfernt worden. Dazu wurde die breiichte Flüssigkeit solange mit Wasser verdünnt, bis alles sich gelöst hatte, dann mit Aether gewaschen, worein nichts überging und endlich wie oben manipuliert, auch ohne Erfolg. Ein Körper mit Oximeigenschaften wie bei den *Iso*triazoxolen war nicht entstanden. Die alkalische Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure sauer gemacht. Es präcipitierte eine stickstoffhaltige Verbindung ohne deutlichen Schmelzpunkt, die unter dem Mikroskop nicht homogen aussah. Da sie sich bei der Umkrystallisation zersetzte (siehe unten) wurde sie zwischen Filtrierpapier ausgepresst und im Vacuumexicator getrocknet. Davon zur Orientierung eine Stickstoff-bestimmung:

0,1412 Gr. Substanz gaben 15,5 ccm. bei 756 mm. und 18°.

Gef.	Ber. für $C_{17}H_{15}N_3O_2 + H_2O$
12,7	13,3.

Es hatte also vermutlich unter Aufnahme von Wasser eine Spaltung in *p. Toluylsäure* und *p. Tolyltriazoxol* stattgefunden.

$$C_{17}N_{15}N_3O_2 + H_2O = C_8H_8O_2 + C_9H_9N_3O.$$

Wenn die durch Salzsäure präcipitierten Verbindungen aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert wurden, trat CO_2-entwicklung ein und, wenn dieses Prozess einigemal wiederholt wurde, resultierte schlieszlich eine stickstofffreie Säure, die bei 181° schmolz und ein lösliches Calciumsalz hatte: die p. Toluylsäure.

Mit anderen Auflösungsmitteln war ebensowenig eine Scheidung zu erzielen.

Wenn die oben ausgesprochene Vermutung richtig war, muszten die kalium- und stickstoffhaltigen Blätterchen (Seite 53) aus einer Mischung von *p. Tolyltriazoxolkalium* und *p. Toluylsäureskalium* bestehen.

Nun ist letzteres in Alkohol leicht löslich, darum wurden die Blättchen einige Zeit mit 97 % Alkohol digeriert; das Unaufgelöste wurde an der Pumpe abgesogen und mit dem Auflösungsmittel gewaschen. In die Lösung war p. Toluylsäureskalium übergegangen, denn, nach der Verdünnung mit Wasser und der Sauermachung mit Salzsäure, präcipitierte eine Säure, die nach einmaliger Umkrystallisation aus 40 % Essigsäure stickstofffrei war und bei 180° schmolz.

Das Unaufgelöste wurde noch einmal aus 80 % Alkohol umkrystallisiert; da waren es fettglänzende Blätterchen von *p. Tolyltriazoxolkalium*, die nicht schmolzen.

I. 0,5318 Gr. Substanz gaben 0,2282 K_2SO_4.
II. 0,4257 „ „ „ 0,4984 K_2PtCl_6.

Gef. K.	Ber. für $KC_9H_8N_3O$.
I. 18,88.	18,83.
II. 18,80.	

Stickstoffbestimmung.

0,1784 Gr. Substanz gaben 29,5 cc. bei 755 mm. t = 17°.
0,1177 „ „ „ 19,3 „ 763 „ t = 16°.

Gef.	Ber. für $KC_9H_8N_3O$.
19,1 und 19,2.	19,7.

Der zu niedrige Stickstoffgehalt weist auf eine Verunreinigung mit p. Toluylsäuremkalium hin, das nicht ohne grosze Verluste zu entfernen war.

Das freie *p. Tolyltriazoxol* konnte, wie oben bemerkt wor-

den, nicht umkrystallisiert werden, daher stimmen die Kohlenstoffciffern des direkt durch Präcipitation Gewonnenen nicht vollkommen.

Sie wurden immer zu hoch befunden, was wieder auf eine Verunreinigung mit p. Toluylsäure hindeutet.

So gaben

0,2414 Gr. Substanz 0,5533 CO_2 und 0,1138 H_2O.

Gef.	Ber. für $C_9H_9N_3O$.
C = 62,5.	C = 61,7.
H = 5,2.	H = 5,1.

In reinem Zustande wurde es wie folgt gewonnen: Das Kaliumsalz wurde in möglichst wenig Wasser aufgelöst und dazu ein gleiches Volumen *Aceton* gefügt, dann wenigstens soviel conc. Salzsäure, das alles Triazoxol in Freiheit gesetzt worden. Das Aceton erhält alles aufgelöst.

Zu dieser Flüssigkeit wurde unter Schütteln soviel Wasser gefügt, das sich lange Nadeln zu bilden anfingen, darauf liesz man die Flüssigkeit einige Stunden in einer offnen Schale stehen.

Es war eine weisze, seideglänzende, filzichte Masse geworden, leicht in Alkohol, Aceton und Aether, schwer in Eisessig, Phenol und heiszem Wasser aufzulösen (Spt. = 138° unter Zersetzung).

0,2304 Gr. Substanz gaben 0,5189 Gr. CO_2 und 0,1154 Gr. H_2O.
0,1130 „ „ „ 23,3 ccm. N bei 754 mm. und 15°.
0,1244 „ „ „ 26,6 ccm. N bei 753 mm. und 20°.

Gef.	Ber. für $C_9H_9N_3O$
C = 61,4	C = 61,7
H = 5,0	H = 5,1
N = 23,9 und 24,3	N = 24,0.

Die Reaktion zwischen *p. Toluyl p. tolyltriazoxol* und conc. Lauge verläuft also wirklich im Sinne:

$$C_{17}H_{15}N_3O_2 + 2\,KOH = C_7H_7O_2K + C_9H_8OK + H_2O.$$

Das Silbersalz wurde gewonnen, indem dem Kaliumsalz, in conc. Ammoniak aufgelöst, Silbernitratlösung zugefügt wurde.

Beim langsamen Verdampfen des Ammoniaks setzt es sich in groszen, wasserklaren Krystallen ab.

Da es beim Auswaschen mit Wasser eine matte Farbe bekam und das Waschwasser immer Ammoniak enthielt, wurde das Salz zwischen Filtrierpapier abgepresst und über Calciumoxyd und Chlorammonium getrocknet. Der Stickstoffgehalt wurde zu niedrig befunden, denn schon beim Mischen mit Kupferoxyd entwickelte sich Ammoniak.

0,2196 Gr. Substanz gaben bei der Glühung 0,0797 Gr. Silber.

Gef.	Ber. für $C_9H_8N_3OAg. + NH_3$
36,3	36,1

Wenn es 12 Stunden lang zu 70°—80° erwärmt worden, war es matt geworden.

0,2521 Gr. Substanz gaben dann 0,0956 Gr. Silber.

Gef.	Ber. für $C_9H_8N_3O\,Ag.$
Ag. = 37,9 %	38,3 %

Aus dem zu niedrigen Silbergehalt ergab sich also, dasz der Ammoniak noch nicht ganz verschwunden war. Im Einklang damit entwickelte es noch bei 100° alkalische Dämpfe, womit aber eine weitere Zersetzung verbunden war. Auch wurde der Stickstoffgehalt noch zu hoch befunden.

0,1501 Gr. Substanz gaben 20,4 ccm. N bei 760 mm. und 16°.

Gef.	Ber. ohne NH_3	mit NH_3
15,8	14,9	18,7.

DIE ZERSETZUNG DES TRIAZOXOLS MIT VERDÜNNTEN SÄUREN.

Wie oben bemerkt worden, zersetzte sich das Triazoxol bei der Umkrystallisation, indem Kohlendioxyd frei wurde. Um diese Zersetzung quantitativ zu untersuchen, wurden 50 ccm. 40 % Essigsäure in einer kleinen Kolbe gekocht, bis alle Luft vertrieben war, aus einem Scheidetrichter eine Lösung von 1,1 Gr. Kalium p. tolyltriazoxol hineingetröpfelt, und das sich entwickelende Gas aufgefangen. Nachdem die Masse $1^1/_2$ Stunde gelinde gekocht hatte, fand noch Gasentwickelung statt, aber in äusserst geringem Masze; es waren 105 ccm. Kohlendioxyd entstanden (alles wurde durch Kalilauge absorbiert) während für *ein* Molekül CO_2 aus *einem* Molekül $C_9H_3N_3OH$ 115 ccm. berechnet wird.

Die essigsaure Lösung giebt nach Neutralisation mit Ammoniak eine Trübung von *p. Toluidin* (dies wurde durch Geruch, Krystallform und schwerlösliches Oxalat identificiert).

Das Filtrat gab mit Silbernitrat den gelben Niederschlag des *Cyanamidsilbers*, mit Kupfersulfat das schwarzbraune *Cyanamidkupfer*.

Durch Auflösen in Salpetersäure und Präcipitieren mit Ammoniak wurde das Cyanamidsilber gereinigt und der Silbergehalt durch Titration mit Rhodankalium bestimmt.

0,1285 Gr. Substanz erforderten 10,0 ccm. $^1/_{10}$ N Rhodan
0,3049 „ „ „ 23,8 „ $^1/_{10}$ N „

Gef. Ag.	Ber. für CN_2Ag_2
84,05 %	84,38 %.
84,37 %.	

Die Zersetzung mit verdünnter Essigsäure fand also der Gleichung

$$C_9H_9N_3O + H_2O = C_7H_7NH_2 + CO_2 + CN_2H_2$$

gemäsz statt.

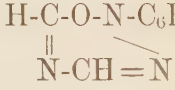
Auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder sogar mit Wasser fand diese Spaltung statt; die drei Zersetzungprodukte konnten wie oben nachgewiesen werden.

Das p. Tolyltriazoxol hat keinen festen Schmelzpunkt, es fängt sich bei 138° zu zersetzen an.

Das *p. Tolyltriazoxolkalium* konnte ebenfalls durch Abspaltung der Benzoylgruppe mit starker Kalilauge aus dem *Benzoyl-p-tolyltriazoxol* bereitet werden; dazu wurde ganz wie bei der Spaltung von *p. Toluyl-p-tolyltriazoxol* manipuliert.

Es wurden also Quanta von 5 Gramm mit 50 ccm. Kalilauge (1 à 2) erhitzt, bis sich alles aufgelöst hatte. Die sich bei der Abkühlung absetzende Krystallmischung wurde zur Entfernung von Benzoësäureskalium mit absolutem Alkohol geschüttelt, der Rest aus 80 %em Alkohol umkrystallisiert.

PHENYLTRIAZOXOL.



Zur Bereitung davon wurde von *p. Toluyl-phenyltriazoxol* (Seite 47) ausgegangen. 5 Gramm wurden mit 50 ccm. Kalilauge (1 à 2) erhitzt; alles löste sich auf. Bei der Abkühlung setzte sich die Mischung der Kaliumsalze ab. Bei der Scheidung mit absolutem Alkohol ging viel Material verloren, da Kaliumphenyltriazoxol ziemlich löslich ist.

Doch war dies noch die beste Trennungsmethode, da an eine Umkrystallisation des freien Phenyltriazoxols nicht zu denken war, weil dies sich zu leicht zersetzt. Sogar bei der Umkrystallisation des Kaliumsalzes aus 80 %em Alkohol fand eine Zersetzung statt; es bildete sich Kaliumcarbonat. Dasz der Kaliumgehalt also zu hoch befunden wurde, war nicht zu verwunderen.

0,5377 Gr. Substanz gaben 0,2420 Gr. K_2SO_4
= 0,1085 K_2.

Gef.	Ber. für $C_8H_6N_3OK$
20,2	19,6.

Aus dem Kaliumsalz wurde das *Phenyltriazoxal* auf die Seite 55 beschriebene Weise in Freiheit gesetzt: also die gesättigte Lösung mit gleichem Volumen Aceton verdünnt, dazu unter Abkühlung conc. Salzsäure, darnach Wasser gefügt. Diese Operation wurde wiederholt und die so gewonnenen filzichten Nadeln im Vacuum-exicator getrocknet. Sie waren aber noch nicht volkommen rein, enthielten vermutlich noch p. Toluylsäure. Sie zersetzen sich zwischen 110 und 120°.

0,2992 Gr. Substanz gaben 0,6645 Gr. CO_2
und 0,1261 H_2O
0,1050 „ „ gaben 23,4 ccm. N
bei 753 mm. und 14°.

Gef.	Ber. für $C_8H_7N_3O$
C = 60.6	C = 60.0
H = 4.7	H = 4.3
N = 25.9	N = 26.1.

Auch hier wurde mit ammoniakaler Silberlösung ein schön krystallisierendes, Ammoniak enthaltendes Silbersalz gewonnen. Es wurde auf einer porösen Platte in einer Ammoniakatmosphäre getrocknet und analysiert.

0,2667 Gr. Salz. gaben 0,1016 Gr. Ag.
0,3824 „ „ „ 0,1465 „ Ag.

Gef.	Ber. für $C_8H_6N_3OAg + NH_3$
38,1 und 38,05	37,9.

0,2785 Gr. Substanz gaben 0,3438 Gr. CO_2 und 0,0755 Gr. H_2O.

Gef.	Ber. für $C_8H_6N_3OAg + H_3N$
C = 33,7	C = 33,6
H = 3,0	H = 3,2

Der Stickstoffgehalt wurde immer zu niedrig befunden, da durch Vermischung mit Kupferoxyd Ammoniak verloren ging. So gaben z. B.

0,1786 Gr. Substanz 28.3 ccm. N bei 753 mm. en 14°.

Gef.	Ber *mit* NH_3	*ohne* NH_3
17,9	19,7	15,7.

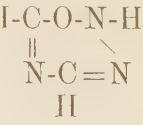
Wenn das ammoniakhaltige Salz einige Stunden lang zu 70° erhitzt wurde, gab es keine alkalische Dämpfe mehr ab; es fing dann schon sich zu zersetzen an.

0,1848 Gr. enthielten 0,0752 Gr. Ag.

Gef.	Ber. für $C_8H_6N_3OAg$.
40,2	40,3.

Das Phenyltriazoxol spaltet sich noch leichter als sein Homolog in *Kohlendioxyd*, *Anilin* und *Cyanamid;* eine kurze Zeit mit Wasser Aufkochen genügt, die Zersetzung anfangen zu lassen. Anilin ist mit Chlorkalk, das Cyanamid mit Silberlösung nachzuweisen.

Es wurden Versuche gemacht aus dem Benzoyltriazoxol (Seite 49) die Stammsubstanz



das *Triazoxol* zu gewinnen. Bei der Erhitzung mit Kalilauge trat aber Verharzung und heftige Ammoniakentwickelung ein.

Ob es überhaupt bestehen kann, ist sehr fraglich, besonders wenn man in Betracht zieht, dasz die Homologe sich so leicht zersetzen.

Resümieren wir die bisher gewonnenen Verbindungen, welche zu den neuen Klassen der Isotriazoxole und Triazoxole gehören u. s. w.

Benzoyl-phenyl-isotriazoxol (Seite 19).
Benzoyl-p-tolylisotriazoxol (Seite 22).
Benzoyl-isotriazoxol-anilid (Seite 23).
Benzoyl-isotriazoxol-anilid-acetat (Seite 24).
Benzoyl-benzyl-isotriazoxol (Seite 25).
Benzoyl-isobutyl-isotriazoxol (Seite 25).
p. Toluyl-phenyl-isotriazoxol (Seite 27).
p. Toluyl-p-tolyl-isotriazoxol (Seite 28).
p. Toluyl-p-tolyl-hydroisotriazoxol (Seite 29).
p. Toluyl-m-Xylylisotriazoxol (Seite 31).
p. Toluyl-benzylisotriazoxol (Seite 32).
p. Toluylisotriazoxolanilid (Seite 32).
p. Anisoyl-p-tolylisotriazoxol (Seite 33).
p. Anisoyl-benzyl-isotriazoxol (Seite 34).
p. Anysoyl-isotriazoxol-anilid (Seite 35).
p. Toluyl-p-tolylisotriazoxol + CH_3OH (Seite 44).

Benzoyl-phenyl-triazoxol (Recueil XI, S. 256) Schmelzp. 205°.
Benzoyl-p-Tolyltriazoxol (Recueil XI, S. 264) Schmelzp. 210°.
p. Toluyl-phenyl-triazoxol (Seite 47) Schmelzp. 211°.
p. Toluyl-p-tolyltriazoxol (Seite 48) Schmelzpunkt 208°.
Benzoyltriazoxol (Seite 49 und Recueil XI, S. 260).
p. Toluyltriazoxol (Seite 49 und Recueil VI, S. 80) Schmelzpunkt 165°.
p. Toluyl-acetyl-triazoxol (Seite 51) Schmelzp. über 260°.
p. Anisoyl-triazoxol (Seite 49) Schmelzpunkt 144°.
p. Anisoyl-phenyl-triazoxol (Recueil XI, S. 265) Schmelzpunkt 185°.

p. Anysoyl-benzyl-triazoxol (Seite 50) Schmelzpunkt 190°.
p. Tolyltriazoxol (Seite 53—55) Zers. temp. = 138°.
p. Tolyltriazoxolkalium (Seite 54).
p. Tolyltriazoxolsilber (Seite 56).
Phenyltriazoxol (Seite 58—59) Schmelzp. 110°—120°.
Phenyltriazoxolkalium (Seite 58).
Phenyltriazoxolsilber (Seite 60).

Weiter wurden noch als Nebenprodukte die folgenden Säureamide analysiert:

Benzoyl-benzylamid	Smt. = 106°.	(Seite 25).
p. Toluyl-p-toluid	Smt. = 165°.	(Seite 28).
p. Toluylbenzylamid	Smt. = 133°.	(Seite 32).
p. Toluylphenylhydrazid	Smt. = 167°.	(Seite 33).
p. Anisoyl-benzylamid	Smt. = 126°.	(Seite 34).
p. Anisoylphenylhydrazid	Smt. = 179°.	(Seite 35).

VITA.

Ich, Jacob Böeseken, bin am 20 August 1868 zu Rotterdam (Holland) geboren.

Den Schulunterricht erhielt ich auf der „Hoogere Burgerschool" zu Rotterdam, wo ich im Sommer 1887 das Abiturienten-Examen bestand.

Anfang September desselben Jahres bezog ich das Polytechnikum Delft, wo ich mich dem chemisch-technischen Studium widmete, und im Juni 1893 das Technologe-Examen bestand.

Vom October bis zum December desselben Jahres war ich Assistent an der landwirtschaftlichen Versuchsstation Groningen und seit 1 Januar 1894 Assistent an der Universität ebendaselbst.